

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER Mülheim-Ruhr, F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN - Berlin - Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID - München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 15. Dezember 1931

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufs bei der Redaktion beigelegt	Seite
EGON WIBERG und WALTHER SÜTTERLIN-Karlsruhe: Zur Kenntnis einiger Verbindungen vom Typus $\text{BCl}_{3-n}(\text{OR})_n$. (Über alkoxy-substituierte Borchloride.) Mit einer Figur im Text. (6. Oktober 1931.)	1
EGON WIBERG und WALTHER SÜTTERLIN-Karlsruhe: Zur Kenntnis des Reaktionsverlaufs von Substitutionen am Borchlorid. I. Mitteilung. Über die Einwirkung von Äther auf Borchlorid. (6. Oktober 1931.)	22
EGON WIBERG und WALTHER SÜTTERLIN-Karlsruhe: Zur Kenntnis des Reaktionsverlaufs von Substitutionen am Borchlorid. 2. Mitteilung. Über die Einwirkung von Alkohol auf Borchlorid. (6. Oktober 1931.)	31
EGON WIBERG und WALTHER SÜTTERLIN-Karlsruhe: Zur Kenntnis des Reaktionsverlaufs von Substitutionen am Borchlorid. 3. Mitteilung. Zur elektronen-theoretischen Deutung der Einwirkung von Alkohol und Äther auf Borchlorid und über einige Folgerungen der Theorie. (6. Oktober 1931.)	37
OTTO RUFF und WALTER MENZEL-Breslau: Das Brom-5-fluorid. Mit 5 Figuren im Text. (26. August 1931.)	49
Z. KARAOGLANOV und B. SAGORTSCHEV-Sofia (Bulgarien): Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen. VII. Vorgänge, bei welchen Rhodanverbindungen des Bleis entstehen. (10. Oktober 1931.)	62
HANS ESSER-Aachen: Zur Frage der Sauerstofflöslichkeit im Eisen. Bemerkungen zu der Arbeit von H. Dünwald und C. Wagner „Thermodynamische Untersuchungen zum System Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff“. Mit einer Figur im Text. (11. Oktober 1931.)	73
EDUARD HERTEL und KURT SCHNEIDER-Bonn: Untersuchungen an „Magnus-Salzen“. Ein Beitrag zur Kenntnis der „überzähligen“ Isomeren. (21. Oktober 1931.)	77
FR. HEIN und I. WINTER-HÖLDER-Leipzig: Studien an den Chromhaloiden. Mit 5 Figuren im Text. (14. Oktober 1931.)	81
W. KRINGS und H. SCHACKMANN-Aachen: Über Gleichgewichte zwischen Metallen und Schlacken im Schmelzflusse. I. Das Gleichgewicht $\text{FeO} + \text{Mn} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{MnO}$ bei $1550^\circ - 1560^\circ$. Mit 3 Figuren im Text. (7. Oktober 1931.)	99
E. BERL und H. H. SAENGER-Darmstadt: Beiträge zur Kenntnis des Bleikammerprozesses. I. Über das System Nitrosylschwefelsäure, Schwefelsäure und Wasser. Mit 11 Figuren im Text. (28. August 1931.)	113
WILHELM JANDER und ERNA HOFFMANN-München: Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. IX. Mitteilung. Die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Herstellungsart der Ausgangskomponenten, von Beimengungen und vom Mischungsverhältnis. Mit 7 Figuren im Text. (22. Oktober 1931.)	135
H. GALL und K. H. HEINIG-München: Eine oxydimetrische Bestimmung des Natriums. (22. Oktober 1931.)	154
A. BENRATH-Aachen: Über die Polythermen der ternären Systeme, die neben Wasser je ein Sulfat der Alkalien und der Vitriolbildner enthalten. IV. Mit 12 Figuren im Text. (14. Oktober 1931.)	161
Á. v. KISS und A. URMÁNCZY-Szeged (Ungarn): Über die Löslichkeit des Jodes in wäßrigen Salzlösungen. Mit 5 Figuren im Text. (10. Oktober 1931.)	172
A. SIMON und P. RATH-Stuttgart: Beiträge zur Kenntnis von Hydrogelen. XI. Mitteilung. Über das System Siliciumdioxid/Wasser. Mit 2 Figuren im Text. (11. Oktober 1931.)	191
A. SIMON und P. RATH-Stuttgart: Beiträge zur Kenntnis der Hydrogelen. XII. Mitteilung. Das System Zinn-dioxyd/Wasser. Mit einer Figur im Text. (11. Oktober.)	200
WERNER H. ALBRECHT und EDGAR WEDEKIND-Hannover-Münden: Kennzeichnung der verschiedenen Arten von Eisen-3-oxyden und Eisen-3-oxydhydraten durch ihre unterschiedlichen Eigenschaften. III. Eisen-3-oxydhydrate aus Eisenpentacarbonyl durch Zersetzung. (30. Oktober 1931.)	205

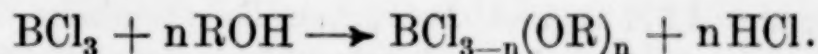
Zur Kenntnis einiger Verbindungen vom Typus $\text{BCl}_{3-n}(\text{OR})_n$ (Über alkoxy-substituierte Borchloride)

Von EGON WIBERG und WALTHER SÜTTERLIN

Mit einer Figur im Text

Von den Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{BCl}_{3-n}(\text{OR})_n$ ($n = 0, 1, 2$ und 3 ; $\text{R} = \text{Kohlenwasserstoffrest}$) sind bisher nur die Endglieder BCl_3 ($n = 0$) und $\text{B}(\text{OR})_3$ ($n = 3$) beschrieben. Gelegentlich einer Untersuchung über den Reaktionsverlauf der Einwirkung von Äther und Alkohol auf Borchlorid, über die in den drei Mitteilungen der folgenden Arbeit berichtet wird, konnten nun auch die Mittelglieder BCl_2OR ($n = 1$) und $\text{BCl}(\text{OR})_2$ ($n = 2$) dargestellt und in ihren Eigenschaften mit den äußeren Gliedern verglichen werden. Die vorliegende Arbeit enthält die Beschreibung der Verbindungsreihen $\text{BCl}_{3-n}(\text{OCH}_3)_n$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) und $\text{BCl}_{3-n}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$). Sie umfaßt auch die schon bekannten Endglieder $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ und $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, da die in der Literatur über diese Ester gemachten Angaben nicht übereinstimmen (vgl. Versuchsteil). —

Die Verbindungen des Typus $\text{BCl}_{3-n}(\text{OR})_n$ lassen sich leicht durch Einwirkung wechselnder Mengen ($n = 1, 2$ und 3) Alkohol auf Borchlorid darstellen:



Die Reaktion erfolgt selbst bei tiefen Temperaturen (-60 bis -80°) außerordentlich heftig und augenblicklich. Die Ausbeuten sind quantitativ.

Bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck stellen die Verbindungen wasserklare Flüssigkeiten dar, im Dampfzustande (geringer Druck, Zimmertemperatur) sind sie vollkommen monomolekular. Ihre Tensionen werden durch folgende Dampfdruckformeln wiedergegeben:

$$\text{BCl}_2\text{OCH}_3: \log p_{\text{mm}} = -\frac{1816,3}{T} + 1,75 \log T - 0,0042892 T + 5,3758,$$

$$\text{BCl}(\text{OCH}_3)_2: \log p_{\text{mm}} = -\frac{2037,9}{T} + 1,75 \log T - 0,0049145 T + 6,0002,$$

$$\text{B}(\text{OCH}_3)_3: \log p_{\text{mm}} = -\frac{2137,4}{T} + 1,75 \log T - 0,0060924 T + 6,7806,$$

$$\text{BCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5: \log p_{\text{mm}} = -\frac{2192,2}{T} + 1,75 \log T - 0,0064802 T + 6,9453,$$

$$\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2: \log p_{\text{mm}} = -\frac{2182,6}{T} + 1,75 \log T - 0,0036833 T + 5,4368,$$

$$\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3: \log p_{\text{mm}} = -\frac{2530,7}{T} + 1,75 \log T - 0,0058390 T + 7,1046.$$

Aus diesen Gleichungen vom allgemeinen Typ $\log p_{\text{mm}} = -\frac{a}{T} + 1,75 \log T - b T + c$ ergeben sich eine Reihe von physikalischen Daten, die im folgenden zusammengestellt und mit den entsprechenden Daten des Anfangsgliedes BCl_3 ¹⁾ verglichen sind:

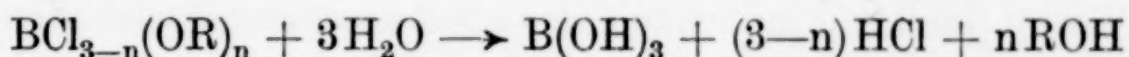
Verbindung	t_s ° C	λ_0 cal.	ε	C	λ_s cal.	$\frac{\lambda_s}{T_s}$
BCl_3	12,4	6239	0,013032	1,4162	6175	21,6
BCl_2OCH_3	58,0	8302	0,019606	2,4950	7311	22,1
$\text{BCl}(\text{OCH}_3)_2$	74,7	9315	0,022464	3,1194	7814	22,5
$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	68,7	9770	0,027848	3,8998	7712	22,6
$\text{BCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	77,9	10020	0,029621	4,0645	7598	21,6
$\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	112,3	9977	0,016837	2,5560	8824	22,9
$\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	117,4	11568	0,026690	4,2238	8863	22,7

t_s : Siedepunkt; λ_0 , ε , C : Konstanten der NERNST'schen Näherungsformel $\log p_{\text{atm.}} = -\frac{\lambda_0}{4,571 T} + 1,75 \log T - \frac{\varepsilon T}{4,571} + C$, nämlich molekulare Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt (berechnet aus der Beziehung $\lambda_0 = 4,571 a$), quadratischer Temperaturkoeffizient der Verdampfungswärme (berechnet aus: $\varepsilon = 4,571 b$) und konventionelle chemische Konstante (berechnet aus: $C = c - 2,8808$); λ_s : molekulare Verdampfungswärme beim Siedepunkt (berechnet aus: $\lambda = (\lambda_0 + 3,5 T - \varepsilon T^2) \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right)$ unter Vernachlässigung des Gliedes $\left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right)$; $\frac{\lambda_s}{T_s}$: TROUTON'scher Quotient.

¹⁾ Die Tensionsgleichung für das Borchlorid ($\log p_{\text{mm}} = -\frac{1364,8}{T} + 1,75 \log T - 0,0032734 + 4,2970$) wurde aus den von A. STOCK und O. PRIESS bei den Temperaturen -70° , -30° und $+10^\circ$ gemessenen Drucken [Ber. 47 (1914), 3111] berechnet.

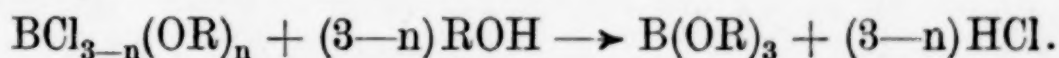
Aus der Zusammenstellung geht hervor, daß die Siedepunkte der Äthoxylverbindungen mit steigender Zahl der im Molekül enthaltenen Äthoxylgruppen zunehmen und daß die Verdampfungswärmen λ_s entsprechend der TROUTON'schen Regel den absoluten Siedetemperaturen T_s proportional laufen, wobei der Proportionalitätsfaktor den normalen Wert von annähernd 22 aufweist. Bei den Methoxylverbindungen finden wir nicht dieselbe Regelmäßigkeit im Verlauf der Siedepunkte. Hier beobachten wir bis zum $\text{BCl}(\text{OCH}_3)_2$ ein Ansteigen, dann wieder ein Fallen der Siedetemperatur. Dasselbe ist bei den Verdampfungswärmen λ_s der Fall, so daß der Quotient aus beiden Größen auch hier konstant bleibt. Er besitzt wieder den normalen Wert.

Alle untersuchten Verbindungen $\text{BCl}_{3-n}(\text{OR})_n$ sind gegen Wasser sehr empfindlich und reagieren damit nach der allgemeinen Gleichung



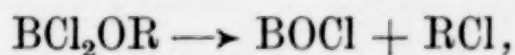
unter Bildung von Borsäure, Salzsäure und Alkohol, eine Reaktion, die eine bequeme Analyse (Titration von Bor- und Salzsäure) ermöglicht.

In ähnlicher Weise setzen sich die Verbindungen leicht mit überschüssigem Alkohol unter Substitution der Chloratome durch Alkoxygruppen um:



Im Verhalten gegen Äther zeigen die einzelnen Verbindungen der Reihe $\text{BCl}_{3-n}(\text{OR})_n$ wesentliche Unterschiede. BCl_3 und BCl_2OR reagieren damit schon bei tiefer Temperatur (-80°) unter Bildung von Additionsverbindungen, die sich in ihrer Zusammensetzung voneinander unterscheiden (im einen Fall: R_2O , BCl_3 , im anderen: R_2O , $2\text{BCl}_2\text{OR}$), während $\text{BCl}(\text{OR})_2$ und $\text{B}(\text{OR})_3$ auch bei erhöhter Temperatur (100°) nicht von Äther angegriffen werden.

Auch in der Beständigkeit unterscheiden sich die Glieder der Reihe $\text{BCl}_{3-n}(\text{OR})_n$ voneinander. Die mono-alkoxyl-substituierten Produkte BCl_2OR zersetzen sich schon bei schwachem Erwärmen ($50-70^\circ$) nach der Gleichung

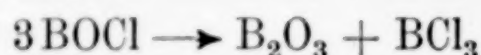


die Verbindungen $\text{BCl}(\text{OR})_2$ und $\text{B}(\text{OR})_3$ sind unter diesen Temperaturbedingungen vollkommen beständig.

Das beim Erwärmen von BCl_2OR entstehende Boroxychlorid BOCl , dessen Existenz schon einmal vermutet¹⁾, dann aber wieder bestritten wurde²⁾, stellt eine feste, weiße Substanz dar, die von Wasser sofort nach der Gleichung



zersetzt wird. Sie konnte bisher noch nicht rein, sondern nur im Gemisch mit Boroxyd erhalten werden, da sie bei den zur Zersetzung von BCl_2OR erforderlichen Temperaturen bereits zum größten Teile (bei 30stündigem Erwärmen von BCl_2OCH_3 auf 70° beispielsweise zu 74%) nach der Gleichung



weiter zerfällt.

Versuche

Wegen der Empfindlichkeit des als Ausgangsmaterial dienenden Borchlorids und der im Laufe der Arbeit erhaltenen Reaktionsprodukte gegen Feuchtigkeit und Fett diene für die Versuche das Stock'sche Vakuumverfahren³⁾, das Störungen durch Luft, Feuchtigkeit und Hahnfett ausschließt. Seine Kenntnis wird hier vorausgesetzt. Die benutzte Anordnung der Vakuumapparatur hat sich hier und bei den folgenden drei Arbeiten sehr bewährt und kann ganz allgemein bei ähnlichen Untersuchungen zur Verwendung kommen. Sie sei daher an Hand der Zeichnung (Fig. 1) kurz beschrieben.

Bei der Apparatur lassen sich vier Teile unterscheiden. Der eine enthält das Pumpenaggregat (I), der zweite dient zu fraktionierten Kondensationen (II), im dritten werden Ausgangssubstanzen aufbewahrt und Volummessungen vorgenommen (III), im vierten fraktionierte Destillationen und Tensionsmessungen ausgeführt (IV).

I. Das Pumpenaggregat besteht aus Kapselpumpe (K.P.), Volmerpumpe (V.P.; bei unseren Versuchen eine dreistufige Quecksilberdampfstrahlpumpe aus Quarz), Vorvakuum (V.V.; z. B. Exsiccator) und zugehörigen Hähnen und Ventilen. Glashähne und Quecksilberventile sind so angeordnet, daß die Pumpen mit den verschiedenen Teilen der Apparatur in Verbindung gebracht werden können. Über Hahn 1 und 2 kann das als Vorvakuum dienende Gefäß V.V. durch die Kapselpumpe vorevakuiert werden. Nach Schließen von Hahn 1

¹⁾ G. GUSTAVSON, Z. Chem. (2) 6 (1870), 521.

²⁾ R. LORENZ, Lieb. Ann. 247 (1888), 240.

³⁾ Zusammenfassende Darstellung: A. STOCK, Ber. 54 (1921), A 142.

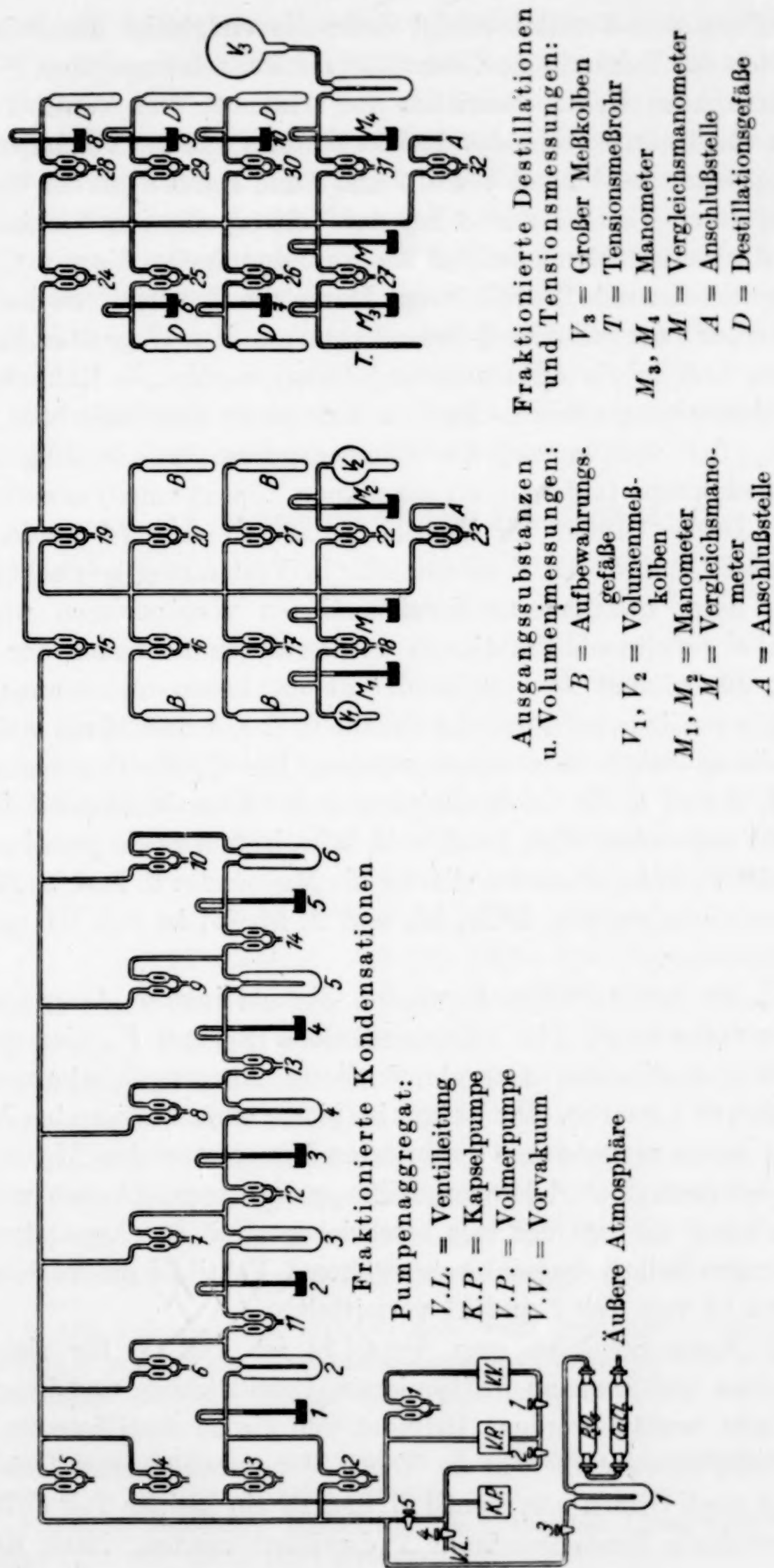


Fig. 1

und Öffnen von Ventil 1 erfolgt dann die endgültige Evakuierung mittels der Volmerpumpe, der dabei die Kapselpumpe über Hahn 2 als Vorvakuum dient. Schließen von Hahn 2 und Ventil 1 und Öffnen von Hahn 1 verbindet das Vorvakuum mit der Volmerpumpe. Die Apparatur steht durch Ventil 2 und 5 und Hahn 5 mit der Kapselpumpe, durch Ventil 3 und 4 mit der Volmerpumpe in Verbindung. Hahn 4 vermittelt den Anschluß der Kapselpumpe an die zum Öffnen der Ventile dienende Ventilleitung. Durch die Trockenrohre und das mit flüssiger Luft gekühlte U-Rohr 1 kann auf dem Wege über Hahn 3 trockene Luft in die Apparatur eingelassen werden. — Kommen bei der Untersuchung auch in flüssiger Luft nicht kondensierbare Gase (O_2 , N_2 , CO) vor, so wird das Pumpenaggregat zweckmäßig durch eine Stockpumpe (automatisch arbeitende Töplerpumpe) erweitert.

II. Durch Öffnen der Ventile 11, 12, 13 und 14 werden die U-Rohre 2, 3, 4, 5 und 6 miteinander in Verbindung gebracht; hier können dann fraktionierte Kondensationen vorgenommen werden. Die dabei erhaltenen Fraktionen werden durch Schließen der Ventile 11, 12, 13 und 14 voneinander abgeschlossen und können unabhängig voneinander durch die Ventile 6, 7, 8, 9 und 10 zur weiteren Bearbeitung einzeln entnommen werden. Die Quecksilbermanometer 1, 2, 3, 4 und 5, die in der Zeichnung der Übersichtlichkeit halber getrennt angeordnet sind, tauchen in Wirklichkeit in ein gemeinsames Quecksilbergefaß. Dasselbe gilt für die Manometer 6, 7, 8, 9, 10 und die Manometergruppen $M M_1 M_2$ und $M M_3 M_4$ in Teil III und IV der Apparatur.

III. In den Gefäßen *B* werden die gereinigten Ausgangssubstanzen aufbewahrt. Die Volummeßkolben V_1 und V_2 dienen zum Abmessen bestimmter Gasvolumina dieser Ausgangssubstanzen für quantitative Versuche. Ihr Volum ist bis zu einer bestimmten Marke der mit ihnen verbundenen kalibrierten Manometerrohre M_1 und M_2 genau bekannt. Bei *A* können Hilfsapparate angeschlossen werden. Durch Ventil 19 wird der hier beschriebene Teil der Apparatur von den übrigen Teilen abgeschlossen, während Ventil 15 die Verbindung von Teil IV mit Teil I und II vermittelt.

IV. Nach Schließen von Ventil 24 ist Teil IV für sich abgeschlossen und kann zu fraktionierten Destillationen und Tensionsmessungen benützt werden. Befindet sich die zu destillierende Substanz beispielsweise in dem an Ventil 28 angeschlossenen Gefäß *D*, so kann nach Öffnen von Ventil 27 und 28 ein kleiner Teil davon in das graduierte Tensionsmeßrohr *T* destilliert werden. Nach Kühlen

von T und D mit flüssiger Luft (Entfernung der Gasreste aus der Glasleitung) und Schließen von Ventil 27 und 28 wird dann die Tension der Fraktion in T gemessen und die Substanz nach erfolgter Messung und nach Öffnen von Ventil 25 und 27 in das für den Vorlauf bestimmte Gefäß D abdestilliert. In dieser Weise kann die gesamte Substanz leicht in eine große Anzahl kleiner Fraktionen (bei gesondertem Auffangen von Vorlauf, reiner Substanz und Nachlauf) zerlegt werden, wobei als Kriterium für die Reinheit der Substanz nicht wie sonst üblich der Siedepunkt, sondern die weit empfindlichere Tension benützt wird. M_3 , M_4 , M , V_3 und A wie bei III.

Die beschriebene Apparatur findet in einem Abzuge von 2 m Breite, $\frac{3}{4}$ m Tiefe und $1\frac{1}{2}$ m Höhe bequemen Platz.

I. Verbindungen der Reihe $\text{BCl}_{3-n}(\text{OCH}_3)_n$

1. BCl_2OCH_3 (Dichlor-borsäure-monomethyl-ester)

a) Darstellung

Der Reaktionsgleichung $\text{BCl}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{BCl}_2\text{OCH}_3 + \text{HCl}$ entsprechend wurden 324 cm^3 ¹⁾ BCl_3 ²⁾ und 324 cm^3 CH_3OH ³⁾ in einem Reaktionskolben von 3 Liter Inhalt bei -85° zur Reaktion gebracht. Die Produkte der heftigen Umsetzung wurden dreimaliger fraktionierter Kondensation (Ausgangsbad: -10° , Vorlage I: -90° , II: -185°) unterworfen. Das Kondensat in II besaß ein Volum von 324 cm^3 und ergab bei der Tensionsmessung folgende Werte:

— 103° -Tension: 242 mm (HCl: 243 mm),

— 94° -Tension: 443 mm (HCl: 444 mm),

war also reiner Chlorwasserstoff, so daß auf 1 Vol. CH_3OH und 1 Vol. BCl_3 genau 1 Vol. HCl entstanden war. Das Kondensat in I wurde durch fraktionierte Destillation in 14 Fraktionen (Tabelle 1) zerlegt (Ausgangsbad: -30° , Vorlage: -185°). Wie aus der Einheitlichkeit der Tensionen hervorgeht, handelte es sich hier schon um praktisch reinen Ester BCl_2OCH_3 . Zur Befreiung von den letzten Spuren HCl wurden die Fraktionen 5—14 vereinigt und in der gleichen Weise wie vorher nochmals in 10 Fraktionen zerlegt (Tabelle 2).

¹⁾ Alle Volumangaben beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf Gase von 0° und 760 mm. Der stöchiometrischen Übersichtlichkeit halber werden in der Arbeit auch die Mengen nicht gasförmiger Stoffe als cm^3 Normalgas angegeben.

²⁾ Durch dreimalige fraktionierte Kondensation (Ausgangsbad: -70° , Vorlage I: -100° , II: -185°) gereinigt.

³⁾ Durch dreimalige fraktionierte Kondensation (Ausgangsbad: -10° , Vorlage I: -80° , II: -185°) gereinigt.

Tabelle 1

Fraktion	0°-Tension mm	cm ³ flüss. bei 0°
1	86	0,08
2	83	0,05
3	74	0,13
4	71	0,04
5	69	0,07
6	69	0,15
7	68	0,25
8	68	0,20
9	66	0,35
10	66	0,50
11	66	0,13
12	65	0,20
13	65	0,20
14	65	0,14

Tabelle 2

Fraktion	0°-Tension mm	cm ³ flüss. bei 0°
1'	68	0,07
2'	66	0,10
3'	66	0,41
4'	66	0,34
5'	66	0,15
6'	66	0,26
7'	66	0,20
8'	65	0,36
9'	65	0,20
10'	64	0,10

Die Fraktionen 3' bis 9', deren Analyse (vgl. unter c) der Verbindung BCl_2OCH_3 entsprach, dienten als reiner Ester zur weiteren Untersuchung.

b) Physikalische Eigenschaften

Molekulargewicht: $635,2 \text{ cm}^3$ ($19,5^\circ$; $50,9 \text{ mm}$) = $39,71 \text{ cm}^3$ (0° ; 760 mm) wogen $0,2000 \text{ g}$, entsprechend einem Molekulargewicht von $112,9$ (ber. für BCl_2OCH_3 : $112,8$).

Sättigungsdrucke¹⁾:

Temp. in °C	$p_{\text{beob.}}$ mm	$p_{\text{ber.}}$ mm	Temp. in °C	$p_{\text{beob.}}$ mm	$p_{\text{ber.}}$ mm
*— 52,5	2	2	+ 11,6	119	118
— 43,0	4	4	+ 20,2	178	176
— 36,0	7	7	+ 30,2	273	270
— 24,0	15	16	+ 40,2	404	402
— 11,0	35	36	+ 50,2	582	581
— 6,0	47	48	*+ 58,0	761	761
*± 0,0	66	66			

Die Werte mit Stern dienten zur Berechnung der schon angegebenen Dampfdruckformel, aus der sich die in Spalte 3 angegebenen Tensionen ergeben, die mit den experimentell beobachteten Werten gut übereinstimmen.

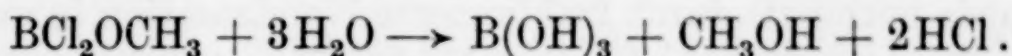
Schmelzpunkt: $-14,9^\circ$; $-15,0^\circ$ (an zwei verschiedenen Fraktionen bestimmt).

Siedepunkt: $58,0^\circ$.

¹⁾ Die Temperaturangaben sind nur auf $\frac{1}{10}$ — $\frac{2}{10}^\circ$ genau.

c) Chemische Eigenschaften

Verhalten gegen Wasser (Analyse): Mit Wasser reagiert der Ester BCl_2OCH_3 unter Aufzischen nach der Gleichung



Mit Silbernitrat kann aus der Lösung das gesamte Chlor als Chlorsilber gefällt werden, während sich das Bor in der üblichen Weise mit Barytlauge unter Mannitzusatz titrieren läßt:

0,2000 g BCl_2OCH_3 mit Wasser zersetzt, die Lösung auf 100 cm³ aufgefüllt. 20 cm³ davon verbrauchten 7,10 cm³ n/10- AgNO_3 , entsprechend 62,9% Cl (ber. für BCl_2OCH_3 : 62,9%); weitere 20 cm³ verbrauchten 3,54 cm³ n/10- $\text{Ba}(\text{OH})_2$, entsprechend 9,6% B (BCl_2OCH_3 : 9,6%). Die Analyse der vereinigten Fraktionen 1—4, 1'—2' und 10' ergab einen geringen Chlorüberschuß über das Verhältnis $\text{B}:\text{Cl} = 1:1$ hinaus, es lag hier also, wie zu erwarten, durch geringe Mengen HCl verunreinigter Ester vor.

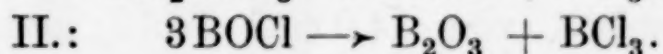
Verhalten gegen Alkohol: Mit Methylalkohol reagiert BCl_2OCH_3 heftig unter HCl-Abspaltung. Je nach der Menge des angewandten Alkohols entsteht dabei entweder $\text{BCl}(\text{OCH}_3)_2$ ($\text{BCl}_2\text{OCH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{BCl}(\text{OCH}_3)_2 + \text{HCl}$) oder $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ($\text{BCl}_2\text{OCH}_3 + 2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{B}(\text{OCH}_3)_3 + 2\text{HCl}$). Die beiden Verbindungen werden unter 2. und 3. beschrieben.

Verhalten gegen Äther:



Die experimentellen Daten hierzu finden sich in der folgenden Arbeit über den Reaktionsverlauf von Substitutionen am Borchlorid (Einwirkung von Äther auf Borchlorid).

Thermische Zersetzung: Eingehende Untersuchungen zeigten, daß sich bei der thermischen Zersetzung folgende Vorgänge abspielen:



Einer der Versuche sei hier näher beschrieben.

67,7 cm³ BCl_2OCH_3 wurden 30 Stunden auf 70° erwärmt. Nach dieser Zeit waren im Reaktionskolben eine Flüssigkeit ($\text{BCl}_2\text{OCH}_3 + \text{CH}_3\text{Cl} + \text{BCl}_3$) und ein fester weißer Körper ($\text{BOCl} + \text{B}_2\text{O}_3$) vorhanden.

Die Flüssigkeit wurde abdestilliert und gleichzeitig fraktioniert kondensiert: Ausgangsbad: —20° ($\text{BOCl} + \text{B}_2\text{O}_3$), Vorlage I: —85° (BCl_2OCH_3), II.: —185° ($\text{CH}_3\text{Cl} + \text{BCl}_3$). Das Kondensat in I besaß

ein Volum von $13,5 \text{ cm}^3$ und hatte die dem BCl_2OCH_3 zukommende 0° -Tension von 66 mm. Von den angewandten $67,7 \text{ cm}^3 \text{ BCl}_2\text{OCH}_3$ hatten sich also nur $67,7 - 13,5 = 54,2 \text{ cm}^3$ zersetzt. Das Kondensat in II wurde nochmals durch fraktionierte Kondensation in zwei Fraktionen zerlegt: Ausgangsbad: -40° , Vorlage I: $-95^\circ (\text{BCl}_3)$, II: $-185^\circ (\text{CH}_3\text{Cl})$. Die Tensionen der beiden Fraktionen stimmten annähernd mit denen von BCl_3 und CH_3Cl überein:

I.: 0° -Tension: 489 mm (BCl_3 : 477 mm),

II.: $-39,2^\circ$ -Tension: 339 mm (CH_3Cl : 364 mm).

Die Trennung von BCl_3 und CH_3Cl war aber, wie aus den Abweichungen hervorgeht, noch nicht vollkommen. Zur quantitativen Trennung wurde daher das Gasgemisch mit verdünnter Natronlauge behandelt, mit der nur das BCl_3 rasch unter Bildung von Borat und NaCl reagiert. Das nicht absorbierte Gas wurde bei -40° abdestilliert. Sein Volum betrug $54,2 \text{ cm}^3$; es war jetzt reines CH_3Cl : $-39,2^\circ$ -Tension: 365 mm (CH_3Cl : 364 mm). Auf $54,2 \text{ cm}^3 \text{ BCl}_2\text{OCH}_3$ waren also $54,2 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{Cl}$ entstanden, d. h. die thermische Zersetzung 1 Mols BCl_2OCH_3 lieferte der Gleichung (I) entsprechend genau 1 Mol CH_3Cl . Das absorbierte Gas ($67,6 - 54,2 = 13,4 \text{ cm}^3$) bestand aus reinem BCl_3 , wie die Analyse der alkalischen Lösung zeigte, die genau die für $13,4 \text{ cm}^3 \text{ BCl}_3$ zu erwartenden B- und Cl-Werte ergab: 20 cm^3 der auf 100 cm^3 aufgefüllten Lösung verbrauchten $1,20 \text{ cm}^3 \text{ n/10-Ba(OH)}_2$, entsprechend $13,4 \text{ cm}^3 \text{ B}$; 20 cm^3 verbrauchten $3,60 \text{ cm}^3 \text{ n/10-AgNO}_3$, entsprechend $40,3 \text{ cm}^3 \text{ Cl}$. Von den primär gebildeten $54,2 \text{ cm}^3 \text{ BOCl}$ hatten sich also $3 \cdot 13,4 = 40,2 \text{ cm}^3$ schon nach Gleichung (II) weiter zersetzt.

Der Rückstand enthielt $40,9 \text{ cm}^3 \text{ B}$ [20 cm^3 der auf 100 cm^3 aufgefüllten wäßrigen Lösung verbrauchten $3,65 \text{ cm}^3 \text{ n/10-Ba(OH)}_2$] und $14,0 \text{ cm}^3 \text{ Cl}$ (20 cm^3 verbrauchten $1,25 \text{ cm}^3 \text{ n/10-AgNO}_3$). Das entsprach einem Gemisch von $14,0 \text{ cm}^3 \text{ BOCl}$ und $\frac{40,9 - 14,0}{2} = 13,4 \text{ cm}^3 \text{ B}_2\text{O}_3$, womit auch das Gewicht des Rückstandes (79,4 statt 80,5 mg) übereinstimmte. Auf $13,4 \text{ cm}^3 \text{ BCl}_3$ waren also $13,4 \text{ cm}^3 \text{ B}_2\text{O}_3$ entstanden, d. h. auf 1 Mol BCl_3 , kam der Gleichung (II) entsprechend genau 1 Mol B_2O_3 . Die gefundene BOCl -Menge entsprach der aus der Menge zersetzten BCl_2OCH_3 und gebildeten BCl_3 und B_2O_3 zu berechnenden ($54,2 - 3 \cdot 13,4 = 14,0 \text{ cm}^3$).

Bilanz: Von den angewandten $67,7 \text{ cm}^3 \text{ BCl}_2\text{OCH}_3$ hatten sich $54,2 \text{ cm}^3$ unter Bildung von $54,2 \text{ cm}^3 \text{ BOCl}$ und $54,2 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{Cl}$

zersetzt. Von den $54,2 \text{ cm}^3 \text{ BOCl}$ waren $40,2 \text{ cm}^3$ unter Bildung von $13,4 \text{ cm}^3 \text{ B}_2\text{O}_3$ und $13,4 \text{ cm}^3 \text{ BCl}_3$ weiter zerfallen.

2. $\text{BCl}(\text{OCH}_3)_2$ (Monochlor-borsäure-dimethyl-ester)

a) Darstellung

$152 \text{ cm}^3 \text{ BCl}_3$ und $304 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$ wurden bei -85° zur Reaktion gebracht. Dreimalige fraktionierte Kondensation des Reaktionsgemisches (Ausgangsbad: 0° , Vorlage I: -90° , II: -185°). Das Kondensat in II besaß ein Volum von 304 cm^3 und ergab bei der Tensionsmessung die Werte von HCl:

-102° -Tension: 261 mm (HCl: 261 mm),

-91° -Tension: 536 mm (HCl: 535 mm).

Auf 1 Mol BCl_3 und 2 Mol CH_3OH waren also der Reaktionsgleichung $\text{BCl}_3 + 2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{BCl}(\text{OCH}_3)_2 + 2\text{HCl}$ entsprechend genau 2 Mol HCl entstanden.

Das Kondensat in I wurde durch fraktionierte Destillation in 9 Fraktionen (Tabelle 1), der Anteil 3—9 in derselben Weise nochmals in 8 Fraktionen (Tabelle 2) zerlegt (Ausgangsbad: 0° , Vorlage: -185°).

Tabelle 1

Fraktion	0° -Tension mm	$\text{cm}^3_{\text{flüss.}}$ bei 0°
1	45	0,07
2	41	0,08
3	32	0,32
4	30	0,32
5	29	0,30
6	29	0,10
7	29	0,09
8	29	0,15
9	29	0,15

Tabelle 2

Fraktion	0° -Tension mm	$\text{cm}^3_{\text{flüss.}}$ bei 0°
1'	33	0,08
2'	30	0,25
3'	29	0,31
4'	29	0,26
5'	29	0,18
6'	29	0,13
7'	29	0,12
8'	29	0,10

Die Fraktionen 2'—8' dienten als reiner Ester (Analyse vgl. unter c) zur weiteren Untersuchung.

b) Physikalische Eigenschaften

Molekulargewicht: $634,6 \text{ cm}^3$ ($20,0^\circ$; 31,0 mm) = $24,12 \text{ cm}^3$ (0° ; 760 mm) wogen 0,1168 g, entsprechend einem Molekulargewicht von 108,5 [ber. für $\text{BCl}(\text{OCH}_3)_2$: 108,3].

Sättigungsdrucke:

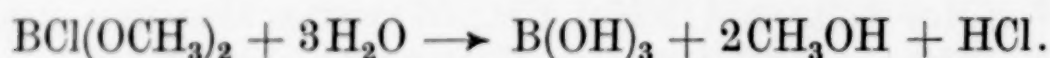
Temp. ° C	$p_{\text{beob.}}$ mm	$p_{\text{ber.}}$ mm	Temp. ° C	$p_{\text{beob.}}$ mm	$p_{\text{ber.}}$ mm
*- 47,0	1	1	+ 20,4	88	86
- 35,0	3	3	+ 30,1	138	136
- 25,5	6	6	+ 40,3	212	212
- 13,5	13	13	+ 50,2	317	317
- 6,0	20	20	+ 60,2	461	462
*± 0,0	29	29	+ 70,2	653	654
+ 11,5	54	55	*+ 75,0	767	767

Schmelzpunkt: $-87,5^{\circ}$; $-87,8^{\circ}$.

Siedepunkt: $74,7^{\circ}$.

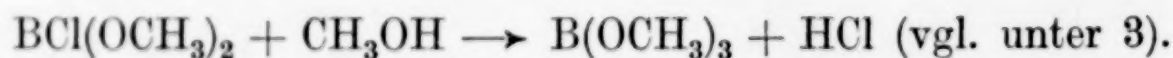
c) Chemische Eigenschaften

Verhalten gegen Wasser (Analyse):



0,1168 g $\text{BCl}(\text{OCH}_3)_2$ mit Wasser zersetzt, die Lösung auf 100 cm³ aufgefüllt. 20 cm³ davon verbrauchten 2,16 cm³ n/10- AgNO_3 , entsprechend 32,8% Cl [ber. für $\text{BCl}(\text{OCH}_3)_2$: 32,8%]; 20 cm³ 2,15 cm³ n/10- $\text{Ba}(\text{OH})_2$, entsprechend 10,0% B [ber. für $\text{BCl}(\text{OCH}_3)_2$: 10,0%].

Verhalten gegen Alkohol:



Verhalten gegen Äther: 24,3 cm³ $\text{BCl}(\text{OCH}_3)_2$ und 29,4 cm³ $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ wurden zusammen destilliert. Weder bei -80° , noch bei Zimmertemperatur, noch bei 80° trat eine Reaktion ein. Jedesmal konnten die beiden Substanzen durch fraktionierte Kondensation (Ausgangsbad: -10° , Vorlage I: -85° , II: -185°) unverändert wieder getrennt werden.

Verhalten beim Erwärmen: 102,5 cm³ $\text{BCl}(\text{OCH}_3)_2$ wurden 50 Stunden auf 78° erwärmt, ohne daß eine Veränderung festgestellt werden konnte: Tensionsmessungen ergaben für die gesamte Flüssigkeit die 0°-Tension 29 mm, auch war das Gasvolum gleich geblieben.

3. $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (Borsäure-trimethyl-ester)

Der Borsäure-trimethyl-ester ist zum ersten Male von EBELMEN und BOUQUET¹⁾ dargestellt worden. In der Folgezeit ist er dann noch oft Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Die Literaturangaben

¹⁾ EBELMEN u. BOUQUET, Ann. chim. phys. (3) 17 (1846), 54.

über ihn sind zum Teil recht widerspruchsvoll. So schwanken die angegebenen Siedepunkte zwischen den Werten 55 bis 72°: 72° [EBELMEN und BOUQUET¹⁾], 65° [H. SCHIFF²⁾], 55—56° [V. GASSELIN³⁾], 65° [A. PICTET und A. GELEZNOFF⁴⁾], 65° [G. COHN⁵⁾], 65—66° [L. CAMBI⁶⁾], 68,7° [M. LECAT⁷⁾], 68,7° [J. J. ETRIDGE und S. SUGDEN⁸⁾], 63—65° [E. CHOTINSKY und S. PUPKO⁹⁾]. Die vorliegenden Untersuchungen zeigten, daß der Ester den Siedepunkt 68,7° besitzt, daß also nur LECAT und ETRIDGE-SUGDEN die reine Verbindung in Händen gehabt haben. Diese Forscher sind auch die einzigen, die festgestellt haben, daß der Ester mit dem zur Darstellung notwendigen Methylalkohol azeotrope Gemische bildet, so daß seine Reindarstellung nicht ganz einfach ist [vgl. unter a) eine ähnliche Feststellung über ein konstant siedendes Gemisch]. Der Schmelzpunkt von $B(OCH_3)_3$, der bisher nur einmal [J. TIMMERMANS und TH. J. F. MATTAAR¹⁰⁾] zu $-34,0^\circ$ (Erstarrungspunkt) bestimmt worden war, wurde um einige Grade höher: $-29,0^\circ$ und $-28,9^\circ$ (an zwei verschiedenen Fraktionen gemessen) gefunden.

a) Darstellung

Der Reaktionsgleichung $BCl_3 + 3CH_3OH \rightarrow 3HCl + B(OCH_3)_3$ entsprechend wurden 324 cm³ CH_3OH und 108 cm³ BCl_3 bei -85° zur Reaktion gebracht. Nach dreimaliger fraktionierter Kondensation (Ausgangsbad: 0° , Vorlage I: -90° , II: -185°) besaß das Kondensat in II ein Volum von 325 cm³ und ergab folgende Tensionen:

—107°-Tension: 182 mm (HCl: 182 mm),

— 99°-Tension: 323 mm (HCl: 320 mm),

war also reines HCl (3 Mol auf 1 Mol BCl_3 und 3 Mol CH_3OH).

Das Kondensat in I wurde durch fraktionierte Destillation (Ausgangsbad: -5° , Vorlage: -185°) in 17 Fraktionen zerlegt (Tabelle 1). Die Fraktionen 3—10 mit konstantem Siedepunkt $0,0^\circ$ bei 51 mm

¹⁾ EBELMEN u. BOUQUET, Ann. chim. phys. (3) 17 (1846), 54.

²⁾ H. SCHIFF, Lieb. Ann. Suppl. 5 (1867), 154.

³⁾ V. GASSELIN, Ann. chim. phys. (7) 3 (1894), 5.

⁴⁾ A. PICTET u. A. GELEZNOFF, Ber. 36 (1903), 2221.

⁵⁾ G. COHN, Pharm. Zentralhalle 52 (1911), 479.

⁶⁾ L. CAMBI, Atti R. Accad. Lincei (5) 23 (1914), I, 244.

⁷⁾ M. LECAT, Ann. Soc. scient. Bruxelles Serie B 47 (1927), I, 63.

⁸⁾ (765 mm) J. J. ETRIDGE u. S. SUGDEN, Journ. chem. Soc. London 1928, 989.

⁹⁾ E. CHOTINSKY u. S. PUPKO, Ukrain. chem. Journ. 4 (1929), 13.

¹⁰⁾ J. TIMMERMANS u. TH. J. F. MATTAAR, Bull. Soc. chim. Belg. 30 (1921), 213.

wurden vereinigt. Eine Molekulargewichtsbestimmung zeigte, daß hier aber nicht der erwartete reine Ester $B(OCH_3)_3$ vorlag: $635,3 \text{ cm}^3$ ($20,0^\circ$; 43 mm) = $33,49 \text{ cm}^3$ (0° ; 760 mm) wogen 0,1496 g, entsprechend einem Molekulargewicht von 100,1 [ber. für $B(OCH_3)_3$: 103,9]. Nach mehreren ergebnislosen Versuchen gelang es schließlich, durch fraktionierte Kondensation unter ganz bestimmten Bedingungen (Ausgangsbad: 0° ; Vorlage I: -38° , II: -90°) in I eine einheitliche Fraktion abzutrennen, deren Molekulargewicht und Analyse (vgl. unter 2 und 3) mit der Zusammensetzung $B(OCH_3)_3$ übereinstimmte. Tabelle 2 gibt die 0° -Tensionen der durch fraktionierte Destillation (Ausgangsbad: -5° , Vorlage: -185°) in 6 Unterfraktionen zerlegten Fraktion wieder, Tabelle 3 die Werte der in gleicher Weise zerlegten Fraktion in II.

Tabelle 1

Fraktion	0° -Tension mm	$\text{cm}^3_{\text{flüss.}}$ bei 0°
1	55	0,07
2	50	0,01
3	51	0,08
4	51	0,10
5	51	0,11
6	51	0,10
7	51	0,09
8	51	0,10
9	51	0,08
10	51	0,11
11	47	0,14
12	47	0,08
13	46	0,18
14	44	0,08
15	43	0,09
16	41	0,05
17	37	0,03

Tabelle 2

Fraktion	0° -Tension mm	$\text{cm}^3_{\text{flüss.}}$ bei 0°
1	37	0,05
2	36	0,08
3	36	0,23
4	36	0,10
5	36	0,22
6	36	0,29

Tabelle 3

Fraktion	0° -Tension mm	$\text{cm}^3_{\text{flüss.}}$ bei 0°
1	55	0,09
2	49	0,13
3	43	0,26
4	40	0,05

Die vereinigten Fraktionen 1—6 (Tabelle 2) dienten als reiner Ester zur weiteren Untersuchung. Die Flüssigkeit in II, die dem Molekulargewicht nach ebenfalls zum größten Teil aus $B(OCH_3)_3$ bestand, wurde nicht weiter untersucht.

b) Physikalische Eigenschaften

Molekulargewicht: $634,1 \text{ cm}^3$ ($19,0^\circ$; 30,0 mm) = $23,40 \text{ cm}^3$ (0° ; 760 mm) wogen 0,1086 g, entsprechend einem Molekulargewicht von 104,0 [ber. für $B(OCH_3)_3$: 103,9].

Sättigungsdrucke:

Temperatur ° C	$p_{\text{beob.}}$ mm	$p_{\text{ber.}}$ mm	Temperatur ° C	$p_{\text{beob.}}$ mm	$p_{\text{ber.}}$ mm
* - 41,0	2	2	+ 11,7	70	69
- 33,0	4	4	+ 30,3	171	171
- 25,5	7	7	+ 40,1	261	261
- 16,3	14	13	+ 50,1	388	391
- 6,0	25	25	* + 60,0	563	563
* ± 0,0	36	36	+ 68,0	746	742

Schmelzpunkt: $-29,0^{\circ}$; $-28,9^{\circ}$.

Siedepunkt: $68,7^{\circ}$.

Von weiteren in der Literatur angegebenen physikalischen Daten seien hier erwähnt: die Dichte im flüssigen Zustande¹⁾, die Dielektrizitätskonstante²⁾, das Röntgenspektrum³⁾ und der Parachor⁴⁾.

c) Chemische Eigenschaften

Verhalten gegen Wasser (Analyse):



0,1086 g Ester mit Wasser zersetzt, die Lösung auf 100 cm³ aufgefüllt. 20 cm³ davon verbrauchten 0,00 cm³ n/10-AgNO₃, weitere 20 cm³ 2,10 cm³ n/10-Ba(OH)₂, entsprechend 10,4% B [ber. für B(OCH₃)₃: 10,4%].

Verhalten gegen Alkohol, gegen Äther und beim Erwärmen: B(OCH₃)₃ reagiert weder mit Methylalkohol noch mit Methyläther. Weiterhin ließ sich bei längerem Erwärmen auf 70° keine Zersetzung feststellen.

Von weiteren in der Literatur angegebenen chemischen Eigenschaften seien erwähnt: die Reaktion mit Borfluorid⁵⁾, Boroxyd⁶⁾, Alkylmagnesiumhalogeniden⁷⁾, o-Oxycarbonsäuren⁸⁾ und Alkoholen⁹⁾.

¹⁾ EBELMEN u. BOUQUET, Ann. chim phys. (3) 17 (1846), 54; H. SCHIFF, Lieb. Ann. Suppl. 5 (1867), 154; V. GASSELIN, Ann. chim phys. (7) 3 (1894), 5; J. J. ETRIDGE u. S. SUGDEN, Journ. chem. Soc. London 1928, 989.

²⁾ P. WALDEN, Z. phys. Chem. 46 (1903), 103.

³⁾ J. R. KATZ u. J. SELMAN, Z. Physik 46 (1928), 392.

⁴⁾ J. J. ETRIDGE u. S. SUGDEN, Journ. chem. Soc. London 1928, 989.

⁵⁾ V. GASSELIN, Ann. chim. phys. (7) 3 (1894), 5.

⁶⁾ H. SCHIFF, Lieb. Ann. Suppl. 5 (1867), 154.

⁷⁾ E. KHOTINSKY u. M. MELAMED, Ber. 42 (1909), 3090.

⁸⁾ G. COHN, Pharm. Zentralhalle 52 (1911), 479.

⁹⁾ L. CAMBI, Atti R. Accad. Lincei (5) 23 (1914), I, 244; H. MEERWEIN u. TH. BERSIN, Lieb. Ann. 476 (1929), 113.

II. Verbindungen der Reihe $\text{BCl}_3\text{--}n(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ 1. $\text{BCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (Dichlor-borsäure-monoäthyl-ester)

a) Darstellung

$606 \text{ cm}^3 \text{ BCl}_3 + 606 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}^1$) bei -60° . Dreimalige fraktionierte Kondensation (Ausgangsbad: -40° , Vorlage I: -85° , II: -185°). Volum des Kondensats in II: 608 cm^3 , Tensionen: HCl . Fraktionierte Destillation des Kondensats in I (Ausgangsbad: -35° , Vorlage: -185°).

Fraktion	0°-Tension mm	$\text{cm}^3_{\text{fl.}}$ bei 0°	Fraktion	0°-Tension mm	$\text{cm}^3_{\text{fl.}}$ bei 0°
1	36	0,10	9	26	0,15
2	32	0,10	10	26	0,19
3	32	0,10	11	26	0,21
4	30	0,10	12	26	0,30
5	29	0,04	13	25	0,20
6	28	0,07	14	24	0,08
7	26	0,05	15	22	0,05
8	26	0,10			

Die Fraktionen 7—13 dienten als reiner Ester für die weiteren Versuche.

b) Physikalische Eigenschaften

Molekulargewicht: $633,6 \text{ cm}^3$ ($19,8^\circ$; $21,6 \text{ mm}$) = $16,79 \text{ cm}^3$ (0° ; 760 mm) wogen $0,0953 \text{ g}$, entsprechend einem Molekulargewicht von $127,1$ (ber. für $\text{BCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$: $126,8$).

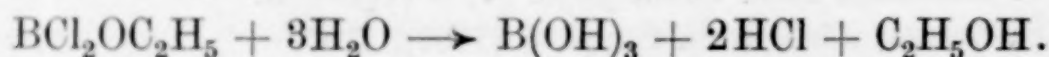
Sättigungsdrucke:

Temperatur in °C	$p_{\text{beob.}}$ mm	$p_{\text{ber.}}$ mm	Temperatur in °C	$p_{\text{beob.}}$ mm	$p_{\text{ber.}}$ mm
$-44,0$	1	1	$+22,0$	86	85
$-30,0$	3	3	$+30,5$	126	127
$-22,5$	5	5	$*+40,8$	199	199
$-15,0$	10	10	$+51,0$	295	300
$-8,8$	15	15	$+61,0$	430	434
$*\pm 0,0$	26	26	$+71,0$	611	610
$+10,0$	47	46	$*+77,5$	751	751

Siedepunkt: $77,9^\circ$.

c) Chemische Eigenschaften

Verhalten gegen Wasser (Analyse):

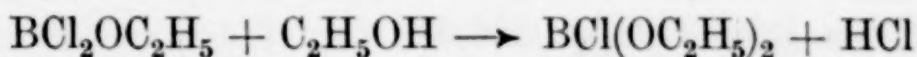


$0,0831 \text{ g}$ $\text{BCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ mit Wasser zersetzt, die Lösung auf 50 cm^3 auf-

¹⁾ Durch dreimalige fraktionierte Kondensation (Ausgangsbad: 0° , Vorlage I: -30° , II: -185°) gereinigt.

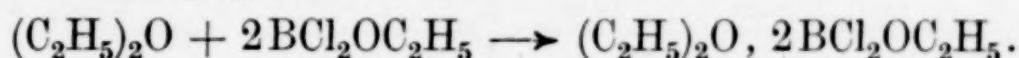
gefüllt. 10 cm³ davon verbrauchten 2,62 cm³ n/10-AgNO₃, entsprechend 55,9% Cl (ber. für BCl₂OC₂H₅: 55,9%), 20 weitere cm³ 2,63 cm³ n/10-Ba(OH)₂, entsprechend 8,6% B (ber. für BCl₂OC₂H₅: 8,5%).

Verhalten gegen Alkohol:



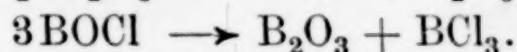
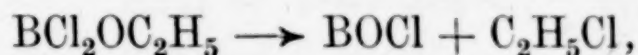
und $\text{BCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + 2\text{HCl}$. Beschreibung der Verbindungen BCl(OC₂H₅)₂ und B(OC₂H₅)₃ unter 2. und 3.

Verhalten gegen Äther:



Experimentelle Daten vgl. in der folgenden Arbeit.

Thermische Zersetzung: Die thermische Zersetzung von BCl₂OC₂H₅ verläuft wie die von BCl₂OCH₃ nach den Gleichungen:



Nähere experimentelle Daten hierzu: H. RAMSER und E. WIBERG¹⁾.

2. BCl(OC₂H₅)₂ Monochlor-borsäure-diäthyl-ester²⁾

a) Darstellung

295 cm³ BCl₃ + 590 cm³ C₂H₅OH bei -70°. Dreimalige fraktionierte Kondensation der Reaktionsprodukte (Ausgangsbad: -50°, Vorlage I: -80°, II: -185°). Volum des Kondensats in II: 590 cm³, -101°-Tension: 273 mm (HCl: 279 mm). Fraktionierte Destillation des Kondensats in I (Ausgangsbad: 0°, Vorlage: -185°):

Fraktion	0°-Tension mm	cm ³ flüss. bei 0°	Fraktion	0°-Tension mm	cm ³ flüss. bei 0°
1	19	0,03	6	5	0,20
2	7	0,07	7	5	0,10
3	5	0,10	8	5	0,15
4	5	0,35	9	5	0,20
5	5	0,30	10	5	0,10

¹⁾ H. RAMSER u. E. WIBERG, Ber. 63 (1930), 1142.

²⁾ In einer früheren Mitteilung [H. RAMSER und E. WIBERG, Ber. 63 (1930), 1136] war auf Grund von Versuchsergebnissen die Vermutung ausgesprochen worden, daß BCl(OC₂H₅)₂ unbeständig sei. Wie heute feststeht (vgl. auch die 1. Mitteilung der folgenden Arbeit), waren die damaligen den Ester BCl(OC₂H₅)₂ betreffenden Ergebnisse, die schon dort als noch unsicher bezeichnet wurden, durch Feuchtigkeitsspuren in der Apparatur getrübt. BCl(OC₂H₅)₂ ist durchaus beständig.

Die Fraktionen 4—10 dienten als reiner Ester für die weitere Untersuchung.

b) Physikalische Eigenschaften

Molekulargewicht: $633,2 \text{ cm}^3 (21,5^\circ; 9,7 \text{ mm}) = 7,49 \text{ cm}^3 (0^\circ; 760 \text{ mm})$ wogen $0,0456 \text{ g}$, entsprechend einem Molekulargewicht von $136,4$ [ber. für $\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$: $136,4$].

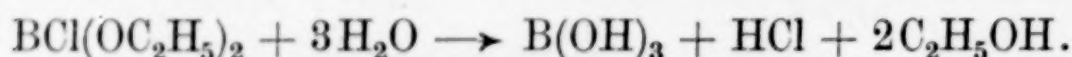
Sättigungsdrucke:

Temperatur ° C	$p_{\text{beob.}}$ mm	$p_{\text{ber.}}$ mm	Temperatur ° C	$p_{\text{beob.}}$ mm	$p_{\text{ber.}}$ mm
$\pm 0,0$	5	5	*+ 70,0	178	178
*+ 20,0	17	17	+ 80,0	259	260
+ 30,0	29	29	+ 90,0	371	371
+ 40,2	49	49	+ 100,0	522	519
+ 50,5	78	78	*+ 110,0	709	709
+ 60,1	119	119	+ 112,0	751	753

Siedepunkt: $112,3^\circ$.

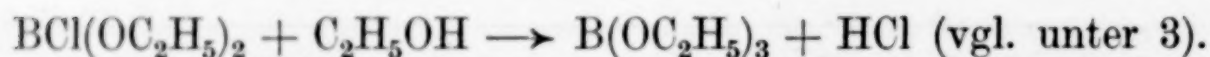
c) Chemische Eigenschaften

Verhalten gegen Wasser (Analyse):



$0,0618 \text{ g}^1$) $\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ mit Wasser zersetzt. 20 cm^3 der auf 100 cm^3 aufgefüllten Lösung verbrauchten $0,90 \text{ cm}^3$ $n/10\text{-AgNO}_3$, entsprechend $25,8\%$ Cl [ber. für $\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$: $26,0\%$], 20 weitere cm^3 $0,87 \text{ cm}^3$ $n/10\text{-Ba}(\text{OH})_2$, entsprechend $7,6\%$ B [ber. für $\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$: $7,9\%$].

Verhalten gegen Alkohol:



Verhalten gegen Äther: $\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ reagierte weder bei Zimmertemperatur noch bei 100° mit Äthyläther. Stets konnten durch fraktionierte Destillation (Ausgangsbad: -50° ; Vorlage: -185°) die beiden Substanzen unverändert wieder getrennt werden.

Verhalten beim Erwärmen: Nach 2stündigem Erwärmen auf 100° hatte sich die 0° -Tension des Esters (5 mm) nicht verändert. Eine Zersetzung war also nicht eingetreten.

¹⁾ Wegen der Empfindlichkeit der chlorierten Ester gegen Fett erfolgte die Wägung für die Analyse indirekt durch Abmessen eines bestimmten Gasvolums und Berechnen des Gewichts mittels des experimentell ermittelten Molekulargewichts im Dampfzustande. Da die Tensionen von $\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ sehr niedrig sind, konnte das im Meßkolben abmeßbare Volum nur klein und die Analyse daher nur ungenau sein.

3. $B(OC_2H_5)_3$ (Borsäure-triäthyl-ester)

Der Ester $B(OC_2H_5)_3$ wurde zum ersten Male von EBELMEN und BOUQUET¹⁾ dargestellt. In der Folgezeit ist er dann noch öfters untersucht worden. Die Literaturangaben über ihn gehen nicht so weit auseinander wie beim Methylester. Die angegebenen Siedepunkte schwanken zwischen 117 und 121°: 119° [EBELMEN und BOUQUET²⁾], 121° [BOWMAN³⁾], 120° [H. SCHIFF⁴⁾], 118—119° [V. GASSELIN⁵⁾], 119,5° [H. COPAUX⁶⁾], 119° [A. PICTET und A. GELEZNOFF⁷⁾], 120° [G. COHN⁸⁾], 121° [L. CAMBI⁹⁾], 118,6° [M. LECAT¹⁰⁾], 117,2° [J. J. ETRIDGE und S. SUGDEN¹¹⁾], 120° [E. CHOTINSKY und S. PUPKO¹²⁾]. Der in der vorliegenden Arbeit für den reinen Ester gefundene Siedepunkt 117,4° stimmt am besten mit dem von ETRIDGE-SUGDEN ermittelten überein.

a) Darstellung

104 cm³ BCl_3 + 312 cm³ C_2H_5OH bei -60° . Dreimalige fraktionierte Kondensation der Reaktionsprodukte (Ausgangsbad: -60° , Vorlage I: -80° , II: -185°). Volum des Kondensats in II: 314 cm³, -110° -Tension: 135 mm (HCl: 144 mm). Fraktionierte Destillation des Kondensats in I (Ausgangsbad: 0° , Vorlage: -185°):

Fraktion	20 °-Tension mm	cm ³ flüss. bei 20 °	Fraktion	20 °-Tension mm	cm ³ flüss. bei 20 °
1	13	0,08	8	12	0,18
2	12	0,09	9	12	0,25
3	12	0,09	10	12	0,25
4	12	0,10	11	12	0,05
5	12	0,08	12	12	0,15
6	12	0,10	13	12	0,15
7	12	0,13	14	12	0,10

1) EBELMEN u. BOUQUET, Ann. chim. phys. (3) 17 (1846), 54.

2) EBELMEN u. BOUQUET, l. c.

3) BOWMAN, Phil. Mag. (3) 29 (1846), 546.

4) H. SCHIFF, Lieb. Ann. Suppl. 5 (1867), 154.

5) V. GASSELIN, Ann. chim. phys. (7) 3 (1894), 5.

6) H. COPAUX, Compt. rend. 127 (1898), 719.

7) A. PICTET u. A. GELEZNOFF, Ber. 36 (1903), 2221.

8) G. COHN, Pharm. Zentralhalle 52 (1911), 479.

9) L. CAMBI, Atti R. Accad. Lincei (5) 23 (1914), I, 244.

10) M. LECAT, Ann. Soc. scient. Bruxelles 47 (1927), 21.

11) (740 mm) J. J. ETRIDGE u. S. SUGDEN, Journ. chem. Soc. London 1928, 989.

12) E. CHOTINSKY u. S. PUPKO, Ukrain. chem. Journ. 4 (1929), 13.

Die Fraktionen 3—14 dienten als reiner Ester für die weiteren Versuche.

b) Physikalische Eigenschaften

Molekulargewicht: $633,1 \text{ cm}^3 (21,5^\circ; 8,4 \text{ mm}) = 6,49 \text{ cm}^3 (0^\circ; 760 \text{ mm})$ wogen 0,0422 g, entsprechend einem Molekulargewicht von 145,8 [ber. für $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$: 145,9].

Sättigungsdrucke:

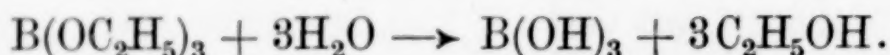
Temperatur ° C	$p_{\text{beob.}}$ mm	$p_{\text{ber.}}$ mm	Temperatur ° C	$p_{\text{beob.}}$ mm	$p_{\text{ber.}}$ mm
$\pm 0,0$	3	3	*+ 70,5	149	149
*+ 20,0	12	12	+ 80,2	219	219
+ 31,3	23	23	+ 90,0	315	314
+ 40,0	37	37	+ 100,5	450	449
+ 50,5	63	62	+ 110,5	613	618
+ 60,5	98	98	*+ 117,0	751	751

Siedepunkt: $117,4^\circ$.

Von weiteren in der Literatur angegebenen physikalischen Daten seien hier erwähnt: die Dichte im flüssigen Zustande¹⁾, der Brechungsindex²⁾, das Röntgenspektrum³⁾ und der Parachor⁴⁾.

c) Chemische Eigenschaften

Verhalten gegen Wasser (Analyse):



0,0542 g Ester mit Wasser zersetzt. 40 cm^3 der auf 100 cm^3 aufgefüllten Lösung verbrauchten $1,50 \text{ cm}^3$ n/10- $\text{Ba}(\text{OH})_2$, entsprechend 7,5% B [ber. für $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$: 7,4%]. Chlor war in der Lösung nicht enthalten.

Verhalten gegen Alkohol, gegen Äther und beim Erwärmen: Wie beim Methylester.

Von weiteren in der Literatur angegebenen chemischen Eigenschaften seien erwähnt: die Reaktion mit Chlor⁵⁾, Phosphorpenta-

¹⁾ H. SCHIFF, Lieb. Ann. Suppl. 5 (1867), 161; A. GHIRA, Gazz. chim. ital. 23 (1893), II, 9; J. J. ETRIDGE u. S. SUGDEN, Journ. chem. Soc. London 1928, 989.

²⁾ A. GHIRA, Gazz. chim. ital. 23 (1893), I, 456.

³⁾ J. R. KATZ u. J. SELMAN, Z. Physik 46 (1928), 392.

⁴⁾ J. J. ETRIDGE u. S. SUGDEN, Journ. chem. Soc. London 1928, 989.

⁵⁾ H. COPAUX, Compt. rend. 127 (1898), 719.

chlorid¹⁾, Zinkdiäthyl²⁾, Alkoholaten³⁾, Borfluorid⁴⁾, Borsäure⁵⁾ und Salicylsäure⁶⁾).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Karlsruher Hochschulvereinigung sind wir für Gewährung von Mitteln zum Aufbau der Apparatur und zur Durchführung der Versuche zu großem Dank verpflichtet.

¹⁾ H. SCHIFF, Lieb. Ann. Suppl. 5 (1867), 154.

²⁾ E. FRANKLAND, Lieb. Ann. 124 (1862), 132.

³⁾ H. COPAUX, Compt. rend. 127 (1898), 719; L. CAMBI, Atti R. Accad. Lincei (5) 23 (1914), I, 244.

⁴⁾ V. GASSELIN, Ann. chim. phys. (7) 3 (1894), 5.

⁵⁾ H. SCHIFF, Lieb. Ann. Suppl. 5 (1867), 154.

⁶⁾ G. COHN, Pharm. Zentralhalle 52 (1911), 479.

Karlsruhe, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1931.

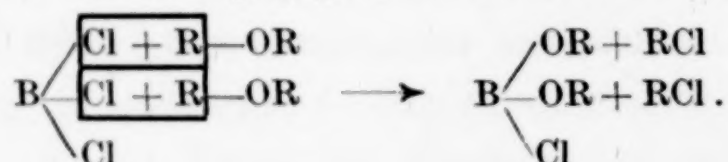
Zur Kenntnis des Reaktionsverlaufs von Substitutionen am Borchlorid

I. Mitteilung:

Über die Einwirkung von Äther auf Borchlorid¹⁾

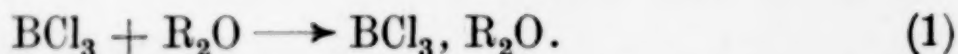
VON EGON WIBERG UND WALTHER SÜTTERLIN

Läßt man bei erhöhter Temperatur überschüssigen Äther auf Borchlorid einwirken, so findet neben anderen Reaktionen auch eine Substitution der Chloratome durch Alkoxygruppen statt; und zwar werden nur zwei der drei Chloratome auf diese Weise ersetzt, während sich das dritte als beständig gegenüber Äther erweist:



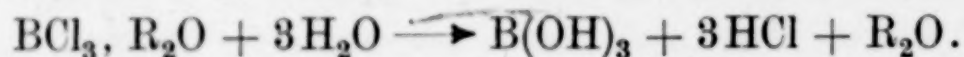
Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war es, den Reaktionsverlauf dieser Substitution aufzuklären. Aus elektronentheoretischen Gründen, auf die in der 3. Mitteilung näher eingegangen wird, waren nämlich Additionsverbindungen als Zwischenstufen zu erwarten; eine Erwartung, die in der Tat experimentell bestätigt werden konnte. Die Versuche wurden durchgeführt mit Methyläther und mit Äthyläther und ergaben in beiden Fällen dasselbe Resultat.

Bringt man Borchlorid und Äther unter Kühlung (bei Zimmertemperatur ist die Reaktion zu heftig) zusammen, so bildet sich sofort eine weiße, feste, prächtig kristallisierende Verbindung der Zusammensetzung $\text{BCl}_3, \text{R}_2\text{O}$:



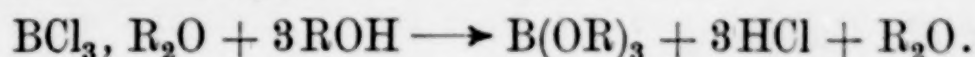
Es ist dabei gleichgültig, ob man von einem Überschuß an Borchlorid oder einem Überschuß an Äther ausgeht. Die Zusammensetzung bleibt immer die gleiche.

Die Verbindung $\text{BCl}_3, \text{R}_2\text{O}$, die im einen Falle ($\text{R} = \text{CH}_3$) bei $+76^\circ$, im anderen Falle ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) bei $+56^\circ$ schmilzt, besitzt bei Zimmertemperatur keine nennenswerte Tension, sublimiert aber im Hochvakuum recht gut. Gegen Wasser ist sie sehr empfindlich:



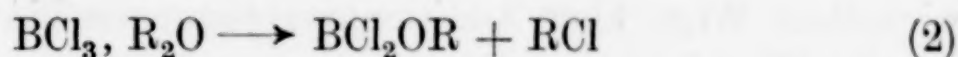
¹⁾ Vgl. H. RAMSER u. E. WIBERG, Ber. **63** (1930), 1136.

In gleicher Weise reagiert sie mit Alkohol:



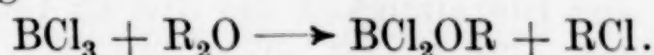
Wendet man den Alkohol nur im Molekularverhältnis $1\text{BCl}_3, \text{R}_2\text{O} : 1\text{ROH}$ an, so läßt sich als Primärvorgang eine Reaktion $\text{BCl}_3, \text{R}_2\text{O} + \text{ROH} \longrightarrow \text{BCl}_3, \text{ROH} + \text{R}_2\text{O}$ feststellen (Näheres hierüber in der 2. Mitteilung).

Interessant ist die thermische Zersetzung der Verbindung $\text{BCl}_3, \text{R}_2\text{O}$. Erwärmt man $\text{BCl}_3, \text{R}_2\text{O}$ auf 50° und höher, so zerfällt es nach der Gleichung

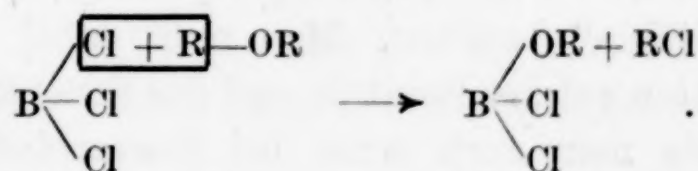


unter Bildung von Alkylchlorid und Dichlor-borsäure-monoalkyl-ester, derselben Verbindung, die auch bei der Einwirkung von 1 Mol Alkohol auf 1 Mol Borchlorid entsteht und deren Darstellung und Eigenschaften in der vorhergehenden Arbeit beschrieben werden.

Addieren wir die Reaktionsgleichungen (1) und (2), so erhalten wir die Gleichung

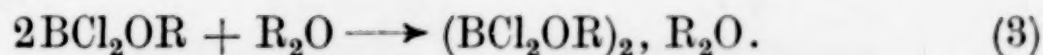


Im ganzen genommen hat also die Substitution des ersten Chloratoms im Borchlorid durch Alkoxyl stattgefunden:

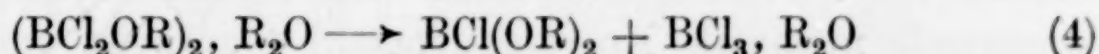


Damit war der Reaktionsverlauf für die erste Stufe der Substitution aufgeklärt. In derselben Weise gelang die Aufklärung der zweiten.

Bringt man BCl_2OR bei tiefer Temperatur mit überschüssigem Äther zusammen, so bildet sich sofort eine weiße, feste, im überschüssigen Äther sehr leicht lösliche Verbindung der Zusammensetzung $(\text{BCl}_2\text{OR})_2, \text{R}_2\text{O}$:



Die Verbindung $(\text{BCl}_2\text{OR})_2, \text{R}_2\text{O}$ ist außerordentlich unbeständig (bei $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ noch etwas beständiger als bei $\text{R} = \text{CH}_3$). Schon unter 0° zerfällt sie sehr rasch nach der Gleichung



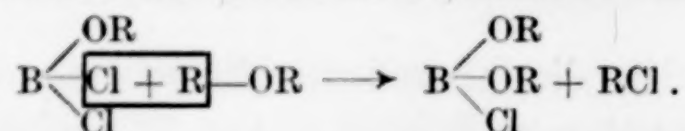
in den in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Monochlor-borsäure-dialkyl-ester und in das schon aus BCl_3 und R_2O erhaltene Additionsprodukt $\text{BCl}_3, \text{R}_2\text{O}$, welches bei Erwärmen in der schon beschriebenen Weise in BCl_2OR und RCl zerfällt:



Addieren wir die Reaktionsgleichungen (3), (4) und (5), so erhalten wir die Gleichung



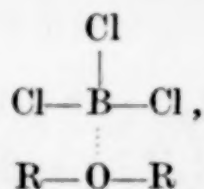
Insgesamt hat also weiter nichts stattgefunden als die Substitution des zweiten Chloratoms im Borchlorid durch Alkoxyl:



Die Substitution erfolgt demnach, wie man sieht, auf recht verwickeltem Wege über Additionsverbindungen hinweg.

Die Verbindung $\text{BCl}(\text{OR})_2$ vermag keinen weiteren Äther mehr zu addieren. Daher kommt es, daß, wie schon anfangs erwähnt, bei Einwirkung von überschüssigem Äther auf Borchlorid nur zwei Chloratome substituiert werden. Die Substitution kann eben nur auf dem Wege über eine Additionsverbindung erfolgen, und die Bildung einer solchen Verbindung ist hier — wahrscheinlich aus räumlichen Gründen — nicht möglich. Die Beständigkeit des dritten Chloratoms im Borchlorid gegenüber Äther ist danach also nicht etwa auf eine andersgeartete Bindung dieses Atoms im Molekül zurückzuführen. —

Das Bestehen der Verbindung $\text{BCl}_3, \text{R}_2\text{O}$ zeigt, daß BCl_3 und R_2O noch „Restaffinitäten“ besitzen. Man muß dabei annehmen, daß diese Restaffinitäten auf das Boratom und das Sauerstoffatom zurückzuführen sind, da man auch sonst bei Borverbindungen und bei Sauerstoffverbindungen eine Neigung zur Bildung solcher Anlagerungsverbindungen findet (es sei erinnert an die Additionsverbindungen der Boralkyle und an die Oxoniumverbindungen). In der einfachsten Schreibweise besäße dann das Additionsprodukt $\text{BCl}_3, \text{R}_2\text{O}$ die Konstitution



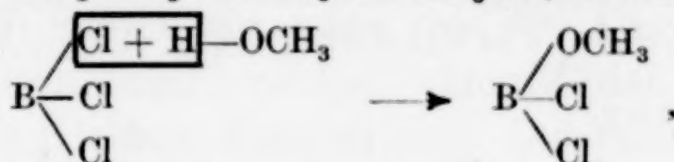
nach der das Bor die auch den übrigen Elementen der ersten kurzen Periode des Periodischen Systems (mit Ausnahme des Fluors) zukommende maximale Koordinationszahl 4 aufweist und damit koordinativ gesättigt ist. Die elektronentheoretische Bedeutung der hier gestrichelt wiedergegebenen Restvalenz wird in der 3. Mitteilung auseinandergesetzt.

Daß die Bindung zwischen BCl_3 und R_2O über das Bor- und das Sauerstoffatom erfolgt, wird auch durch die beim Erwärmen erfolgende Spaltung in BCl_2OR und RCl wahrscheinlich gemacht. Denn in der Verbindung BCl_2OR , also z. B.

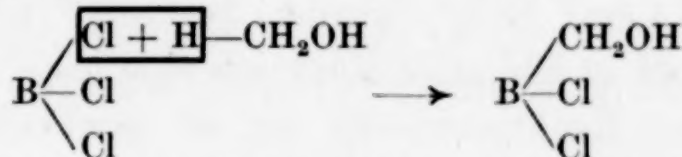
(R = CH₃) dem Dichlor-borsäure-monomethyl-ester BCl₂OCH₃, liegt ganz bestimmt eine B—O-Bindung (I) und nicht etwa eine B—C-Bindung (II) vor:



Das geht einmal aus der leichten Verseifbarkeit der Verbindung durch Wasser hervor, da B—C-Bindungen gegen Wasser beständig sind; dann aus der Möglichkeit der Darstellung von BCl₂OCH₃ aus BCl₃ und CH₃OH, die nur nach der Gleichung

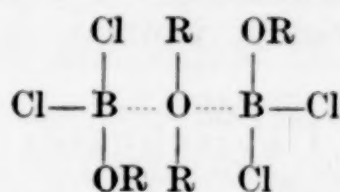


nicht aber nach der Gleichung



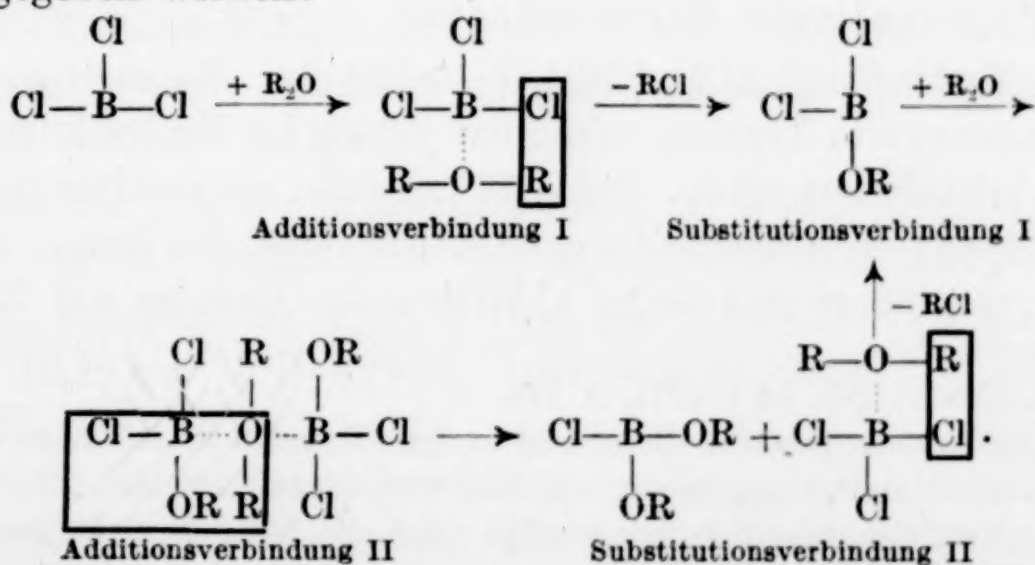
stattfinden kann, da experimentell feststeht (vgl. 3. Mitteilung), daß an C gebundenes H nicht mit BCl₃ reagiert.

Der Verbindung (BCl₂OR)₂, R₂O kommt dann nach der oben angewandten Schreibweise die Konstitution



mit koordinativ vierwertigem Bor und koordinativ vierwertigem Sauerstoff zu.

Der Gesamtverlauf der Substitution von Cl durch OR bei der Einwirkung von Äther auf Borchlorid kann somit folgendermaßen wiedergegeben werden:



Es sei dabei darauf hingewiesen, daß dieses Reaktionsschema nur die experimentell tatsächlich isolierten Zwischenstufen enthält. Vom theoretischen Standpunkte aus sind noch eine Reihe weiterer Zwischenstufen wahrscheinlich, worüber in der 3. Mitteilung die Rede sein soll.

Versuche

Für die Versuche der vorliegenden und der folgenden Mitteilungen diene das Stock'sche Hochvakuumverfahren¹⁾, dessen Kenntnis hier vorausgesetzt wird. Die verwendete Apparatur wurde bereits in der vorangehenden Arbeit beschrieben.

I. Einwirkung von Methyläther

1. Die Verbindung $\text{BCl}_3, (\text{CH}_3)_2\text{O}$

a) Darstellung

Anwendung eines Überschusses an Äther: $97,3 \text{ cm}^3$ ²⁾ $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ³⁾ und $68,4 \text{ cm}^3$ BCl_3 ⁴⁾ wurden bei -80° zur Reaktion gebracht. Es entstand in lebhafter Reaktion eine feste weiße Substanz. Darauf wurde das Reaktionsgefäß auf 0° erwärmt und das unverbrauchte Gas rasch (um ein Mitsublimieren der festen Substanz zu verhindern) abdestilliert. Sein Volum betrug $29,1 \text{ cm}^3$; es erwies sich bei der Tensionsmessung als reines $(\text{CH}_3)_2\text{O}$: -60° -Tension: 120 mm [$(\text{CH}_3)_2\text{O}$: 120 mm]. Auf $68,4 \text{ cm}^3$ BCl_3 waren also $97,3 - 29,1 = 68,2 \text{ cm}^3$ $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ verbraucht worden, d. h. auf 1 Mol BCl_3 kam 1 Mol $(\text{CH}_3)_2\text{O}$.

Anwendung eines Überschusses an BCl_3 : $54,7 \text{ cm}^3$ BCl_3 und $31,0 \text{ cm}^3$ $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ wurden unter denselben Bedingungen wie zuvor zur Reaktion gebracht. $23,6 \text{ cm}^3$ BCl_3 konnten unverändert zurückerhalten werden. Es waren also auf $31,0 \text{ cm}^3$ $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ $31,1 \text{ cm}^3$ BCl_3 verbraucht worden, d. h. wieder kam auf 1 Mol BCl_3 1 Mol $(\text{CH}_3)_2\text{O}$.

b) Physikalische Eigenschaften

Die Verbindung $\text{BCl}_3, (\text{CH}_3)_2\text{O}$ besitzt bei Zimmertemperatur keine nennenswerte Tension, sublimiert jedoch im Hochvakuum recht gut und kristallisiert schön. Bei $+76^\circ$ schmilzt sie zu einer farblosen klaren Flüssigkeit. Gleichzeitig entsteht im Gefäß ein Druck, der sich dauernd vergrößert und beim Abkühlen des Gefäßes auf Zimmer-

¹⁾ A. STOCK, Ber. 54 (1921), A 142.

²⁾ Alle Volumangaben in dieser und in den folgenden Mitteilungen beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf Gase von 0° und 760 mm . Der stöchiometrischen Vergleichbarkeit halber werden auch die Mengen nicht gasförmiger Stoffe als Kubikzentimeter Normalgas angegeben.

³⁾ MERCK'sches Präparat, durch mehrmalige fraktionierte Kondensation (Ausgangsbad: -80° , Vorlage I: -110° , II: -185°) gereinigt. $-60,0^\circ$ -Tension: 120 mm [$(\text{CH}_3)_2\text{O}$: 120 mm], $-30,9^\circ$ -Tension: 523 mm [$(\text{CH}_3)_2\text{O}$: 524 mm].

⁴⁾ Reinigung: vgl. vorangehende Arbeit.

temperatur nicht wieder auf den ursprünglichen geringen Wert zurückgeht. Beim Schmelzpunkt tritt also bereits Zersetzung ein (vgl. unter c).

c) Chemische Eigenschaften

Verhalten gegen Wasser: In Wasser löst sich die Substanz zu einer klaren Lösung auf, die stark sauer reagiert und nach Salzsäure riecht. Mit Silbernitrat kann aus der Lösung das gesamte Chlor als Chlorsilber gefällt werden, während sich das Bór in der üblichen Weise als Borsäure titrieren läßt. Die Verbindung wird also von Wasser nach der Gleichung $\text{BCl}_3, (\text{CH}_3)_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{B}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} + (\text{CH}_3)_2\text{O}$ zersetzt.

Verhalten gegen Alkohol: Beschreibung der Versuche in der 2. Mitteilung.

Thermische Zersetzung: Das unter Anwendung eines Ätherüberschusses hergestellte Produkt wurde 10 Stunden auf 80° erwärmt. Nach dieser Zeit enthielt das Reaktionsgefäß einen festen Körper und eine Flüssigkeit; gleichzeitig war ein beträchtlicher Druck entstanden.

Alles Flüchtige wurde abdestilliert und fraktioniert kondensiert (Ausgangsbad: -30° , Vorlage I: -85° , II: -185°). Das Kondensat in I besaß ein Volum von $56,6 \text{ cm}^3$ und ergab bei der fraktionierten Destillation folgende 0° -Tensionen: 1. 71 mm, 2. 68 mm, 3. 66 mm, 4. 66 mm, 5. 66 mm, 6. 65 mm, 7. 64 mm, 8. 64 mm. Es war danach also praktisch reines BCl_2OCH_3 (BCl_2OCH_3 : 66 mm). Damit stimmten auch die Molekulargewichtsbestimmung und die Analyse der Substanz überein:

Molekulargewicht: $636,4 \text{ cm}^3$ ($18,0^\circ$; 72,0 mm) = $56,56 \text{ cm}^3$ (0° ; 760 mm) wogen 0,2829 g, entsprechend einem Molekulargewicht von 112,1 (ber. für BCl_2OCH_3 : 112,8).

Analyse: 0,2829 g Substanz wurden mit Wasser zersetzt. 20 cm^3 der auf 100 cm^3 aufgefüllten Lösung verbrauchten $4,95 \text{ cm}^3$ n/10- $\text{Ba}(\text{OH})_2$, entsprechend 9,5% B (ber. für BCl_2OCH_3 : 9,6%); weitere 20 cm^3 10,10 cm^3 n/10- AgNO_3 , entsprechend 63,3% Cl (ber. für BCl_2OCH_3 : 62,9%).

Bei der thermischen Zersetzung von $\text{BCl}_3, (\text{CH}_3)_2\text{O}$ war also in der Tat BCl_2OCH_3 entstanden. Die gefundene Menge betrug allerdings nur $56,6 \text{ cm}^3$, während $68,3 \text{ cm}^3$ $\text{BCl}_3, (\text{CH}_3)_2\text{O}$ angewandt worden waren. $68,3 - 56,6 = 11,7 \text{ cm}^3$ waren also bei der angewandten Temperatur bereits in der schon beschriebenen Weise (vgl. vorhergehende Arbeit) unter CH_3Cl -Abspaltung zerfallen.

Das Kondensat in II besaß ein Volum von $83,5 \text{ cm}^3$. Es mußte in der Hauptsache aus CH_3Cl bestehen. Um dieses rein zu erhalten, wurde das Gas mit verdünnter Natronlauge behandelt. Das nicht absorbierte Gas wurde bei -40° abdestilliert. Es besaß ein Volum von $79,8 \text{ cm}^3$, was gut mit dem zu erwartenden ($68,3 + 11,7 = 80,0 \text{ cm}^3$) übereinstimmte, und war praktisch reines CH_3Cl :

$-39,2^\circ$ -Tension: 362 mm (CH_3Cl : 364 mm).

Molekulargewicht: $637,3 \text{ cm}^3$ ($18,0^\circ$; 81,7 mm) = $64,27 \text{ cm}^3$ (0° ; 760 mm) wogen 0,1438 g, entsprechend einem Molekulargewicht von 50,2 (ber. für CH_3Cl : 50,5).

Die Titration der alkalischen Lösung ergab $9,9 \text{ cm}^3$ Cl und $3,4 \text{ cm}^3$ B [20 cm^3 der auf 100 cm^3 aufgefüllten Lösung verbrauchten $0,88 \text{ cm}^3$ n/10- AgNO_3 ; weitere 20 cm^3 $0,30 \text{ cm}^3$ n/10- $\text{Ba}(\text{OH})_2$]. Das Verhältnis Cl:B kam dem Wert 3:1 sehr nahe, es lag hier demnach in der Hauptsache BCl_3 vor.

Der feste weiße Körper, der aus B_2O_3 und BOCl bestehen mußte, enthielt $1,1 \text{ cm}^3$ Cl und $8,4 \text{ cm}^3$ B [20 cm^3 der auf 100 cm^3 aufgefüllten wäßrigen Lösung verbrauchten $0,10 \text{ cm}^3$ n/10- AgNO_3 ; 20 weitere cm^3 $0,75 \text{ cm}^3$ n/10- $\text{Ba}(\text{OH})_2$]. Er stellte also ein Gemisch aus $1,1 \text{ cm}^3$ BOCl und $\frac{8,4 - 1,1}{2} = 3,6 \text{ cm}^3$ B_2O_3 dar. Da ursprünglich $11,7 \text{ cm}^3$ BOCl entstanden sein mußten, von denen nur $1,1 \text{ cm}^3$ unzersetzt wiedergefunden wurden, hatten sich $11,7 - 1,1 = 10,6 \text{ cm}^3$ BOCl zersetzt. Dabei mußten nach der Gleichung $3\text{BOCl} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{BCl}_3$ $\frac{10,6}{3} = 3,5 \text{ cm}^3$ B_2O_3 und $3,5 \text{ cm}^3$ BCl_3 entstanden sein. Gefunden: $3,6 \text{ cm}^3$ B_2O_3 und $3,4 \text{ cm}^3$ BCl_3 .

Bilanz: $68,3 \text{ cm}^3$ BCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ hatten sich unter Bildung von $68,3 \text{ cm}^3$ BCl_2OCH_3 und $68,3 \text{ cm}^3$ CH_3Cl zersetzt. Von den $68,3 \text{ cm}^3$ BCl_2OCH_3 waren $11,7 \text{ cm}^3$ unter Bildung von $11,7 \text{ cm}^3$ CH_3Cl und $11,7 \text{ cm}^3$ BOCl weiterzerfallen. Von den $11,7 \text{ cm}^3$ BOCl hatten sich schließlich noch $10,6 \text{ cm}^3$ unter Bildung von $3,5 \text{ cm}^3$ B_2O_3 und $3,5 \text{ cm}^3$ BCl_3 umgesetzt.

2. Die Verbindung $(\text{BCl}_2\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$

a) Darstellung

$31,2 \text{ cm}^3$ BCl_2OCH_3 und $34,2 \text{ cm}^3$ $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ wurden bei -80° zur Reaktion gebracht, wobei ein fester weißer Körper entstand. Unverbraucht blieben $18,7 \text{ cm}^3$ $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ [-67° -Tension des Gases:

77 mm; $(\text{CH}_3)_2\text{O}$: 77 mm]. Es waren also auf $31,2 \text{ cm}^3 \text{ BCl}_2\text{OCH}_3$ $34,2 - 18,7 = 15,5 \text{ cm}^3 (\text{CH}_3)_2\text{O}$ gebunden worden, d. h. auf 2 Mol BCl_2OCH_3 kam 1 Mol $(\text{CH}_3)_2\text{O}$.

b) Physikalische Eigenschaften

Die Verbindung $(\text{BCl}_2\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ schmilzt bereits unterhalb 0° und zersetzt sich dabei außerordentlich rasch. Physikalische Konstanten konnten daher nicht bestimmt werden.

c) Chemische Eigenschaften (Zersetzung)

Bei der Zersetzung von $15,6 \text{ cm}^3 (\text{BCl}_2\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ entstand eine Flüssigkeit und eine feste Substanz. Letztere schmolz bei $+76^\circ$ zu einer klaren Flüssigkeit und zerfiel zugleich in CH_3Cl und BCl_2OCH_3 , war also mit der unter 1. beschriebenen Verbindung BCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ identisch. Die Flüssigkeit wurde der fraktionierten Kondensation unterworfen (Ausgangsbad: -10° , Vorlage I: -85° , II: -185°). Alles kondensierte sich in I. Das Volum der flüchtigen Substanz betrug $15,6 \text{ cm}^3$, sie erwies sich als praktisch reines $\text{BCl}(\text{OCH}_3)_2$:

0° -Tensionen: 1. 41 mm, 2. 35 mm, 3. 31 mm, 4. 29 mm, 5. 29 mm, 6. 29 mm, 7. 29 mm, 8. 29 mm, 9. 29 mm [$\text{BCl}(\text{OCH}_3)_2$: 29 mm].

Molekulargewicht: $633,6 \text{ cm}^3 (18,0^\circ; 20,0 \text{ mm}) = 15,64 \text{ cm}^3 (0^\circ; 760 \text{ mm})$ wogen 0,0755 g, entsprechend einem Molekulargewicht von 108,2 [ber. für $\text{BCl}(\text{OCH}_3)_2$: 108,3].

Analyse: 0,0755 g Substanz wurden mit Wasser zersetzt. 20 cm^3 der auf 100 cm^3 aufgefüllten Lösung verbrauchten $1,38 \text{ cm}^3 \text{ n}/10\text{-Ba}(\text{OH})_2$, entsprechend 9,9% B [ber. für $\text{BCl}(\text{OCH}_3)_2$: 10,0%]; weitere 20 cm^3 $1,42 \text{ cm}^3 \text{ n}/10\text{-AgNO}_3$, entsprechend 32,9% Cl [ber. für $\text{BCl}(\text{OCH}_3)_2$: 32,8%].

Auf 1 Mol $(\text{BCl}_2\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ war also 1 Mol $\text{BCl}(\text{OCH}_3)_2$ entstanden.

II. Einwirkung von Äthyläther

1. Die Verbindung BCl_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ¹⁾

Experimentelle Daten zur Darstellung und zu den physikalischen und chemischen Eigenschaften von BCl_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$: vgl. HANS RAMSER und EGON WIBERG²⁾.

¹⁾ Daß Borchlorid mit Äthyläther eine Doppelverbindung bildet, wurde zum ersten Male von L. GATTERMANN, Ber. **22** (1889), 195, festgestellt.

²⁾ H. RAMSER u. E. WIBERG, Ber. **63** (1930), 1137—1141.

2. Die Verbindung $(\text{BCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

Experimentelle Daten zur Darstellung und zu den physikalischen und chemischen Eigenschaften von $(\text{BCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$: vgl. HANS RAMSER und EGON WIBERG¹⁾. Beschrieben sei hier nur noch ein weiterer Zersetzungsversuch, da die Zersetzung von $(\text{BCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ in der zitierten Arbeit noch nicht einwandfrei geklärt war.

Zersetzung

100 cm³ $(\text{BCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden 2 Stunden bei 0° belassen. Nach dieser Zeit enthielt das Reaktionsgefäß eine Flüssigkeit und eine feste Substanz.

Die Flüssigkeit wurde abdestilliert und die feste Substanz ohne weitere Reinigung durch Zersetzung mit Wasser analysiert. 0,7340 g Substanz enthielten 43,3 mg, d. s. 5,9% B [20 cm³ der auf 100 cm³ aufgefüllten Lösung verbrauchten 8,0 cm³ n/10-Ba(OH)₂] und 409,6 mg, d. s. 55,8% Cl (20 cm³ der Lösung verbrauchten 23,1 cm³ n/10-AgNO₃), während die für die Verbindung $\text{BCl}_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ berechneten Werte 5,7% B und 55,6% Cl betragen. Die feste Substanz war also praktisch reines $\text{BCl}_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Die Flüssigkeit wurde durch fraktionierte Destillation in 11 Fraktionen zerlegt (Ausgangsbad: 0°, Vorlage: -185°).

Fraktion	0°-Tension	Fraktion	0°-Tension
1	18	7	5
2	9	8	5
3	7	9	5
4	6	10	5
5	5	11	5
6	5		

Aus den 0°-Tensionen ging hervor, daß es sich bei den Fraktionen 5—11 um reines $\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (0°-Tension: 5 mm) handelte; die Fraktionen 1—4 waren durch etwas $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und $\text{BCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ [entstanden durch Zersetzung eines Teils der festen Verbindung $\text{BCl}_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$] verunreinigt. Die Titration einer durch Zersetzung einer Probe des reinen Esters mit Wasser erhaltenen Lösung ergab ein Verhältnis von B:Cl = 1:1.

Die Arbeit wurde ausgeführt mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Karlsruher Hochschulvereinigung, für deren Gewährung wir unseren besten Dank aussprechen.

¹⁾ H. RAMSER u. E. WIBERG, Ber. **63** (1930), 1143—1146.

Karlsruhe, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1931.

Zur Kenntnis des Reaktionsverlaufs von Substitutionen am Borchlorid

2. Mitteilung:

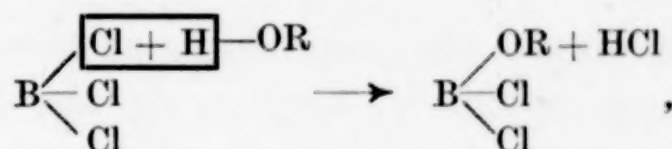
Über die Einwirkung von Alkohol auf Borchlorid

Von EGON WIBERG und WALTHER SÜTTERLIN

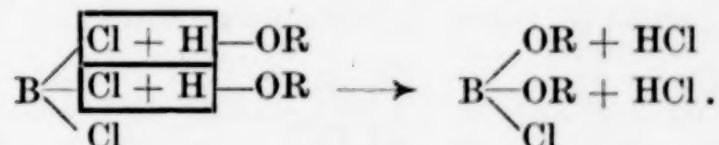
Die Einwirkung von überschüssigem Alkohol auf Borchlorid führt zur Bildung von Borsäure-trialkyl-estern¹⁾:



Vermeidet man einen Überschuß an Alkohol, so lassen sich einige Zwischenstufen dieser Reaktion fassen²⁾. So entstehen bei Anwendung eines Molekularverhältnisses von $\text{BCl}_3:\text{ROH} = 1:1$ in quantitativer Ausbeute Dichlor-borsäure-monoalkyl-ester:



bei Anwendung eines Molekularverhältnisses von $\text{BCl}_3:\text{ROH} = 1:2$ in ebenfalls quantitativer Ausbeute Monochlor-borsäure-dialkyl-ester:



Die Bildung des trisubstituierten Produkts erfolgt also über die Zwischenstufen des mono- und disubstituierten Produkts hinweg:



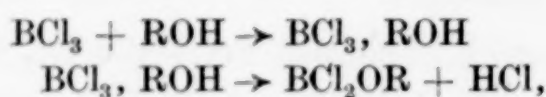
Die Ergebnisse bei der Einwirkung von Äther auf Borchlorid (vgl. 1. Mitteilung) legten nun die Vermutung nahe, daß diese Verbindungen nicht die einzigen Zwischenprodukte sind, sondern daß

¹⁾ EBELMEN u. BOUQUET, Ann. chim. phys. (3) 17 (1846), 54; H. SCHIFF, Lieb. Ann. Suppl. 5 (1867), 154; COUNCLER, Ber. 10 (1877), 1657; 11 (1878), 1106; Journ. pr. Chem. (2) 18 (1878), 371.

²⁾ Vgl. die der 1. Mitteilung vorangehende Arbeit.

auch hier wie dort noch Additionsverbindungen als Zwischenprodukte auftreten.

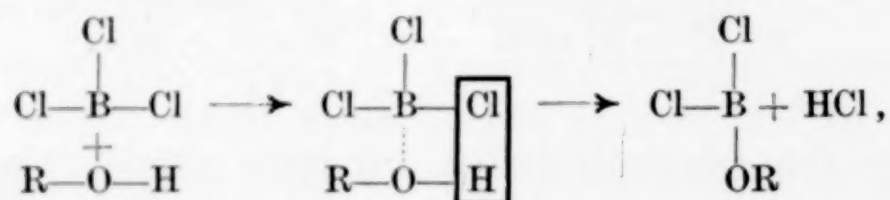
Diese Vermutung wurde auch durch folgende Überlegung wahrscheinlich gemacht: Läßt man 1 Mol Alkohol auf 1 Mol Borchlorid einwirken, so entsteht nach der Gleichung $\text{BCl}_3 + \text{ROH} \rightarrow \text{BCl}_2\text{OR} + \text{HCl}$ in dem Maße, in dem BCl_3 verschwindet, BCl_2OR . Dieses BCl_2OR , das, wie experimentell feststeht, ebenso heftig von Alkohol angegriffen wird wie BCl_3 , vermag nun mit dem BCl_3 um den noch vorhandenen Alkohol zu konkurrieren, ebenso das bei der Reaktion zwischen BCl_2OR und ROH entstehende $\text{BCl}(\text{OR})_2$. Man sollte daher bei der Einwirkung von 1 Mol Alkohol auf 1 Mol Borchlorid die Bildung eines Gemisches aus BCl_3 , BCl_2OR , $\text{BCl}(\text{OR})_2$ und $\text{B}(\text{OR})_3$ erwarten. Das ist aber nicht der Fall. Es entsteht in quantitativer Ausbeute nur BCl_2OR . Das konnte zwei Gründe haben: Entweder verläuft die Substitution des ersten Chloratoms wesentlich rascher als die der beiden anderen, so daß die erste Substitutionsreaktion praktisch beendet ist, bevor die zweite und dritte in Erscheinung treten kann, oder — und das war eben nach den Ergebnissen bei der Einwirkung von Äther auf Borchlorid wahrscheinlicher — es bildet sich zunächst eine Additionsverbindung aus BCl_3 und ROH , die dann unter HCl -Abspaltung zerfällt:



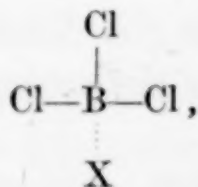
so daß im Zeitpunkt des Entstehens von BCl_2OR kein überschüssiger Alkohol mehr vorhanden ist und daher auch ein Weiterreagieren von BCl_2OR mit ROH nicht mehr stattfinden kann.

Die Versuche, diese Additionsprodukte zu fassen, schlugen fehl. Wenn sie überhaupt auftraten, mußten sie also sehr unbeständig sein. Es kam daher nur noch ein indirekter Nachweis in Frage. Dieser war sehr einfach zu führen:

Erfolgte die Substitution wie bei der Einwirkung von Äther über die Zwischenstufe einer Additionsverbindung hinweg:

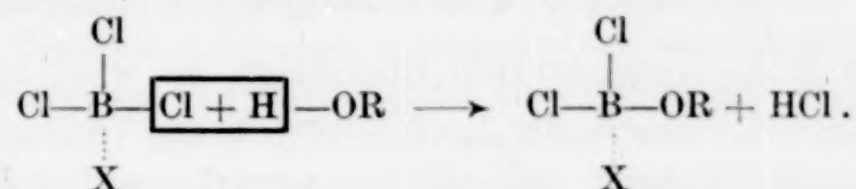


so durfte sie nicht mehr stattfinden, wenn man vor der Einwirkung des Alkohols die vierte Koordinationsstelle des Bors durch eine Verbindung X besetzte:



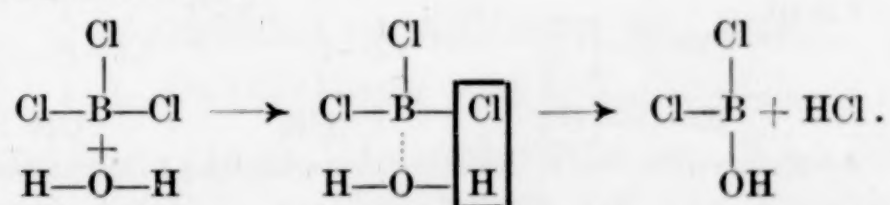
weil dann ja die Möglichkeit zur Addition des Alkohols nicht mehr bestand. Fand sie dagegen unmittelbar, d. h. ohne vorherige Bildung

einer Additionsverbindung statt, so stand die Möglichkeit einer Substitution nach wie vor offen:

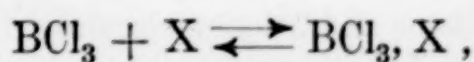


Für X wurde zunächst einmal Trimethylamin gewählt. Trimethylamin bildet mit Borchlorid eine äußerst beständige, sehr schön kristallisierende Verbindung der Zusammensetzung $\text{BCl}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ vom Schmelzpunkt 243° . Das Experiment zeigte nun, daß Borchlorid nach Anlagerung von Trimethylamin nicht mehr mit Alkohol reagiert. Die Chloratome, die vorher in so heftiger Reaktion gegen Methoxylgruppen ausgetauscht wurden, verhielten sich jetzt vollkommen träge gegen Methylalkohol. Selbst beim Erwärmen mit Alkohol erfolgte keine Einwirkung. Damit war bewiesen oder doch wenigstens äußerst wahrscheinlich gemacht, daß die Substitution auch bei der Einwirkung von Alkohol auf Borchlorid über die Zwischenstufe einer Additionsverbindung erfolgt.

Dasselbe gilt für die Einwirkung von Wasser. Die Verbindung $\text{BCl}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ ist auch gegen Wasser so beständig, daß sie aus diesem wie aus Alkohol umkristallisiert werden kann. Die außerordentliche Empfindlichkeit der B—Cl-Bindung gegen Wasser hört also in dem Augenblick auf, in dem man durch Besetzung der vierten Koordinationsstelle des Bors die Bildung einer Additionsverbindung verhindert. Auch die Einwirkung von Wasser auf Borchlorid erfolgt also nach dem Schema

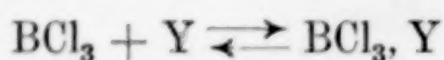


Bei weniger beständigen Additionsverbindungen des Borchlorids muß allerdings die Substitution der Chloratome nicht immer durch die Besetzung der vierten Koordinationsstelle des Bors verhindert werden. Die Bildung einer Additionsverbindung $\text{BCl}_3 \cdot \text{X}$ führt ja letzten Endes immer nur zu einem — wenn auch in vielen Fällen ganz nach der einen oder der anderen Seite verschobenen — Gleichgewichtszustand:

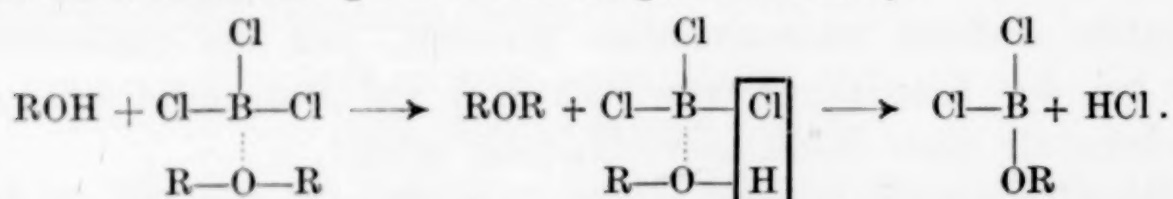


dessen Lage in bekannter Weise durch die Geschwindigkeiten der hin- und rückläufigen Reaktion bestimmt wird. Wenn nun die

dadurch bedingte BCl_3 -Konzentration die einem anderen Gleichgewichte

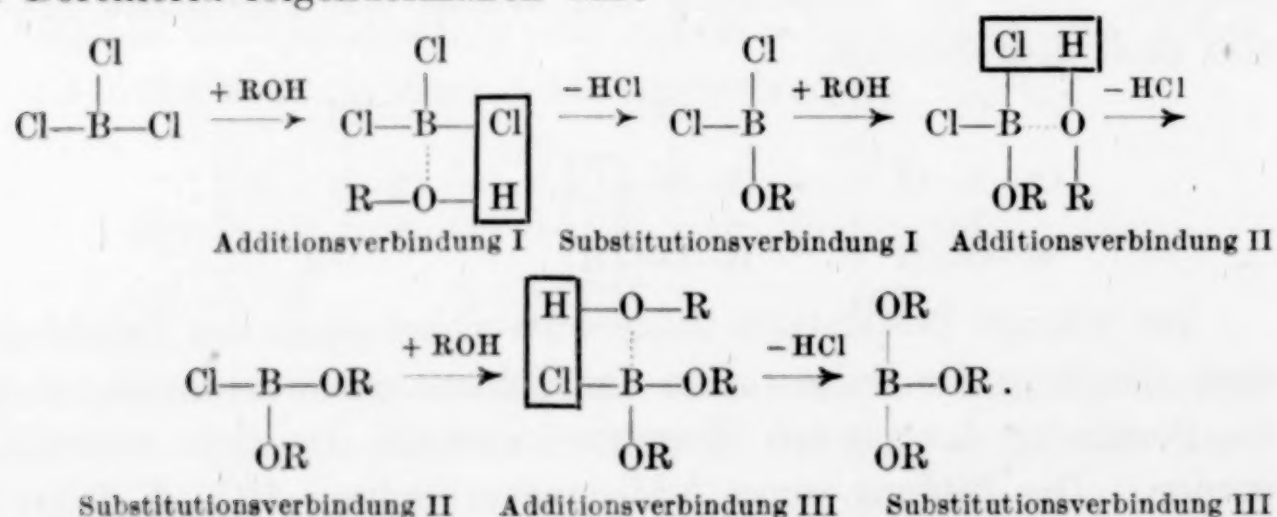


entsprechende BCl_3 -Konzentration übersteigt, so wird bei der Einwirkung von Y auf BCl_3 , X die Verbindung Y die Verbindung X aus ihrer Additionsverbindung mit BCl_3 „verdrängen“ können; und damit ist auf dem Wege über die neue Additionsverbindung BCl_3, Y auch eine Substitution der Chloratome möglich. Das Freiwerden einer entsprechenden Menge X zeigt dabei an, daß die Substitution in der Tat über die Vorstufe einer Addition erfolgt. Ein solcher Fall liegt z. B. vor für $\text{X} = \text{R}_2\text{O}$, $\text{Y} = \text{ROH}$. Läßt man Äthylalkohol auf die in der vorigen Mitteilung beschriebene Verbindung $\text{BCl}_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ einwirken, so findet eine Substitution von Cl durch OC_2H_5 statt, während gleichzeitig eine der verbrauchten Alkoholmenge entsprechende Äthermenge in Freiheit gesetzt wird¹⁾:



Auch dieser Versuch zeigte also, daß der Substitution eine Addition vorausgeht.

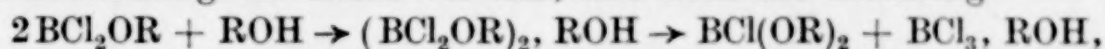
Überträgt man das Ergebnis auf die zweite und dritte Stufe der Substitution, so stellt sich der Verlauf der Bildung von Borsäuretrialkyl-estern bei der Einwirkung von überschüssigem Alkohol auf Borchlorid folgendermaßen dar:



Es ist dabei angenommen, daß bei jeder Additionsverbindung das Molekularverhältnis von Borverbindung: Alkohol = 1:1 sei. Das muß nicht unter allen Umständen der Fall sein. Bei der Einwirkung von Äther (vgl. 1. Mitteilung) besaß z. B. die dort faßbare Additionsverbindung II die Zusammensetzung

¹⁾ Der Äther reagiert dann sekundär mit dem gebildeten BCl_2OR in schon beschriebener Weise (vergl. 1. Mitteilung), so daß wir als Endgleichung erhalten: $\text{ROH} + \text{BCl}_3, \text{R}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{R}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{BCl}(\text{OR})_2 + \frac{1}{2} \text{BCl}_3, \text{R}_2\text{O} + \text{HCl}$.

$(\text{BCl}_2\text{OR})_2$, R_2O , und man wird sich daher die Frage vorlegen, ob nicht nach diesem Befunde auch der entsprechenden nicht faßbaren Alkohol-Additionsverbindung die Zusammensetzung $(\text{BCl}_2\text{OR})_2$, ROH zuzuerteilen sei und die Bildung des disubstituierten Produkts auf demselben Wege wie dort vor sich gehe. Dieser Reaktionsverlauf ist aber aus folgenden Gründen unwahrscheinlich: Bei der Einwirkung von 1 Mol ROH auf 1 Mol BCl_2OR (oder von 2 Mol ROH auf 1 Mol BCl_3) entsteht der Ester $\text{BCl}(\text{OR})_2$ in quantitativer Ausbeute. Ginge die Reaktion genau wie bei der Einwirkung von Äther vor sich, also nach der Gleichung



so könnte das entstehende $\text{BCl}(\text{OR})_2$ mit dem überschüssigen Alkohol (für die Bildung der Additionsverbindung würde ja bei dem angewandten Verhältnis von $\text{BCl}_2\text{OR}:\text{ROH} = 1:1$ nur die Hälfte des vorhandenen Alkohols verbraucht) zum Borsäure-trialkyl-ester weiterreagieren, während das BCl_3 , ROH unter Bildung von BCl_2OR zerfiele, das ebenfalls an der Reaktion mit Alkohol teilnehmen könnte. Man sollte also ein Gemisch aus BCl_2OR , $\text{BCl}(\text{OR})_2$ und $\text{B}(\text{OR})_3$ erwarten, was dem Ergebnis des Experiments widerspricht.

Man darf eben die bei der Einwirkung von Äther erhaltenen experimentellen Ergebnisse nicht in allen Einzelheiten auf die Reaktion mit Alkohol übertragen. Daß die beiden Reaktionen nicht vollkommen parallel verlaufen, ersieht man ja schon daraus, daß $\text{BCl}(\text{OR})_2$ zwar mit weiterem Alkohol, nicht aber mit weiterem Äther reagiert, daß sie also nur mit ersterem, nicht aber mit letzterem eine Additionsverbindung zu bilden vermag.

Versuche

I. Einwirkung von Alkohol auf Borchlorid

Das Versuchsmaterial über die Isolierung von Zwischenstufen der Zusammensetzung BCl_2OR und $\text{BCl}(\text{OR})_2$ bei der Bildung von Borsäure-estern $\text{B}(\text{OR})_3$ aus Alkohol und Borchlorid ist bereits in der der 1. Mitteilung vorangehenden Arbeit „Zur Kenntnis einiger Verbindungen vom Typus $\text{BCl}_{3-n}(\text{OR})_n$ “ wiedergegeben.

II. Einwirkung von Alkohol auf BCl_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$

1. Darstellung von $\text{BCl}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_3$

Anwendung eines Überschusses an BCl_3 : $98,3 \text{ cm}^3 \text{ BCl}_3$ und $60,0 \text{ cm}^3 \text{ N}(\text{CH}_3)_3$ wurden bei -40° zur Reaktion gebracht. Bei der lebhaften Reaktion entstanden lange, feinnadelige, wie Watte verfilzte Kristalle. Nach kurzem Erwärmen auf Zimmertemperatur wurde das Flüchtige in die Apparatur zurückdestilliert. Sein Volum betrug $38,2 \text{ cm}^3$; es erwies sich als reines unverbrauchtes BCl_3 : 0° -Tension: 475 mm (BCl_3 : 477 mm). Auf $60,0 \text{ cm}^3 \text{ N}(\text{CH}_3)_3$ waren also $98,3 - 38,2 = 60,1 \text{ cm}^3 \text{ BCl}_3$ verbraucht worden, d. h. auf 1 Mol BCl_3 kam 1 Mol $\text{N}(\text{CH}_3)_3$.

Anwendung eines Überschusses an $\text{N}(\text{CH}_3)_3$: Ein zweiter Versuch mit $54,2 \text{ cm}^3 \text{ BCl}_3$ und $67,7 \text{ cm}^3 \text{ N}(\text{CH}_3)_3$ unter den gleichen Bedingungen brachte das gleiche Ergebnis. $13,3 \text{ cm}^3$ unverbrauchtes

$\text{N}(\text{CH}_3)_3$ wurden zurückerhalten, so daß auf $54,2 \text{ cm}^3 \text{ BCl}_3$ $67,7 - 13,3 = 54,4 \text{ cm}^3 \text{ N}(\text{CH}_3)_3$ verbraucht worden waren. Wieder kam also auf 1 Mol BCl_3 1 Mol $\text{N}(\text{CH}_3)_3$.

Die Verbindung $\text{BCl}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_3$ sublimiert im Hochvakuum gut und kristallisiert sehr schön. Der Schmelzpunkt lag bei dem mit Überschuß an BCl_3 hergestellten Produkt bei 244° , bei dem mit Überschuß an $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ hergestellten Produkt bei 243° . $\text{BCl}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_3$ läßt sich aus Alkohol und Wasser umkristallisieren (vgl. auch 2.); Schmelzpunkt der umkristallisierten Verbindung: 243° . Einstündiges Erhitzen auf 250° führte keine Zersetzung herbei. $\text{BCl}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_3$ ist also sehr beständig.

2. Einwirkung von Alkohol auf $\text{BCl}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_3$.

$16 \text{ cm}^3 \text{ BCl}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_3$ wurden mit $27 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (18° -Tension: 40 mm) erwärmt. Beim Abdestillieren des Flüchtigen ergaben sich wieder 27 cm^3 Gas von der 18° -Tension 40 mm. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hatte also nicht mit $\text{BCl}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_3$ reagiert.

III. Einwirkung von Alkohol auf $\text{BCl}_3, \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

$65 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ wurden zu $65 \text{ cm}^3 \text{ BCl}_3, \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ destilliert. Schon bei tiefer Temperatur (etwa -40°) trat eine lebhafte Reaktion ein. Das Reaktionsgemisch wurde fraktioniert kondensiert (Ausgangsbad: -40° , Vorlage I: -120° , II: -185°).

Das Volum des Kondensats in II betrug 60 cm^3 , die Tensionen stimmten mit denen von HCl überein. Auf 1 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ war also ungefähr 1 Mol HCl entstanden.

Das Kondensat in II, dessen Volum 27 cm^3 betrug, erwies sich als $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Auf 1 Mol HCl kam also ungefähr $\frac{1}{2}$ Mol $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Im Reaktionsgefäß blieb ein weißer Rückstand, der sich bei 0° in kurzer Zeit unter Bildung einer Flüssigkeit und eines neuen festen weißen Körpers zersetzte. Letzterer schmolz bei 56° . Die Flüssigkeit wurde fraktioniert destilliert. Die 0° -Tensionen des dabei jeweils bleibenden Rückstandes hatten folgende Werte: 178, 73, 66, 37, 28, 26, 14, 9, 7, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5 mm [$\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$: 5 mm].

Der ursprüngliche feste Körper war also $(\text{BCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ gewesen, der sich dann in der in Mitteilung 1 beschriebenen Weise in $\text{BCl}_3, \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ zersetzt hatte.

Für die Gewährung von Mitteln zur Ausführung der Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Karlsruher Hochschulvereinigung verbindlichst.

Karlsruhe, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1931.

Zur Kenntnis des Reaktionsverlaufs von Substitutionen am Borchlorid

3. Mitteilung

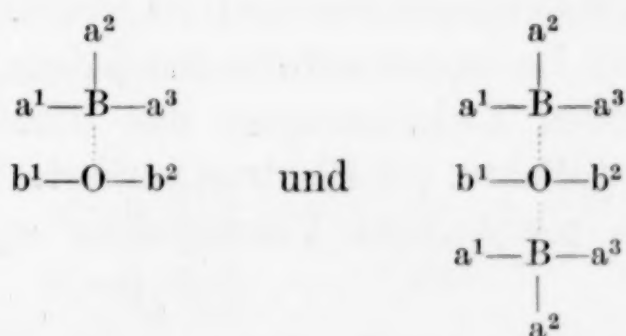
**Zur elektronen-theoretischen Deutung der Einwirkung
von Alkohol und Äther auf Borchlorid
und über einige Folgerungen der Theorie**

Von EGON WIBERG und WALTHER SÜTTERLIN

Es sei hier zunächst auf die Konstitution der in den vorhergehenden Mitteilungen beschriebenen Additionsverbindungen eingegangen, dann auf die theoretische Deutung ihres Zerfalls und schließlich auf einige Folgerungen der Theorie und ihre experimentelle Prüfung.

Elektronenstruktur der Additionsverbindungen

Bei der Einwirkung von Verbindungen des dreiwertigen Bors auf Verbindungen des zweiwertigen Sauerstoffs waren zwei Typen von Additionsverbindungen erhalten worden, denen wir die vorläufigen Formeln

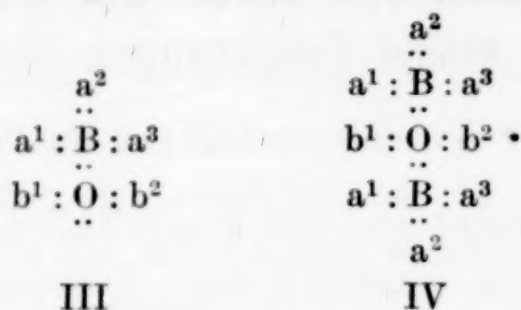


gegeben hatten, ohne zunächst auf die Natur der Nebenvalenz näher einzugehen. Was läßt sich nun elektronentheoretisch über diese Nebenvalenz aussagen?

Nach der Elektronentheorie der Valenz besitzen die Verbindungen des dreiwertigen Bors die Elektronenformel I, die Verbindungen des zweiwertigen Sauerstoffs die Elektronenformel II:

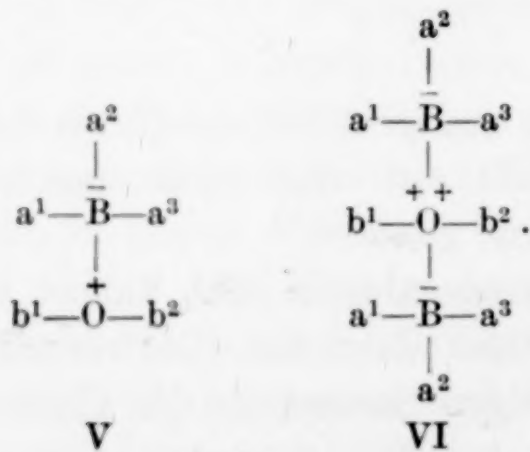


Aus diesen Formeln geht hervor, daß dem Boratom zur Bildung einer beständigen Achterschale noch ein Elektronenpaar fehlt, während das Sauerstoffatom zwei unbeanspruchte Elektronenpaare aufweist. Die Reaktion zwischen den beiden Verbindungen I und II hat man sich daher so vorzustellen, daß das Sauerstoffatom mit seinen freien Elektronenpaaren die unvollständige Elektronenschale des Boratoms zu einer Edelgasschale auffüllt. Hier bestehen zwei Möglichkeiten: Es wird nur eines der beiden freien Elektronenpaare für die Vervollständigung eines Bor-Elektronenoktetts beansprucht (III) oder es werden beide Elektronenpaare dafür herangezogen (IV):



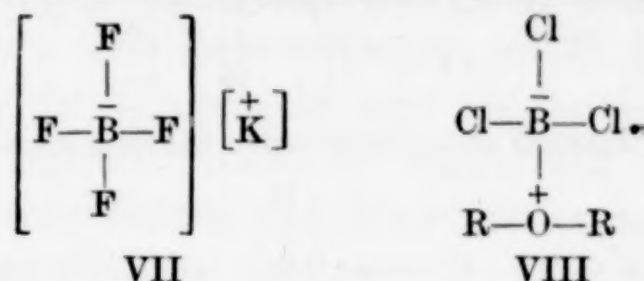
Die bisher gestrichelt gezeichnete Restvalenz ist also nach der Elektronenformel eine Hauptvalenz wie die übrigen Valenzen; sie unterscheidet sich von diesen nur dadurch, daß das die Bindung bewirkende Elektronenpaar ganz von einem der beiden verbundenen Atome stammt, während bei den übrigen Bindungen jedes der beiden verbundenen Atome zum gemeinsamen Elektronenpaar ein Elektron beisteuert.

Nimmt man der Einfachheit halber eine symmetrische Verteilung aller gemeinsamen Elektronenpaare auf die verbundenen Atome an, so treten gleichzeitig Ladungen auf, da mit jedem von einem Sauerstoffatom stammenden Elektronenpaar das Boratom ein Elektron gewinnt, das Sauerstoffatom ein Elektron verliert. Bei Umschreibung der Kovalenzen in gewöhnliche Valenzstriche ergeben sich damit folgende Formeln:

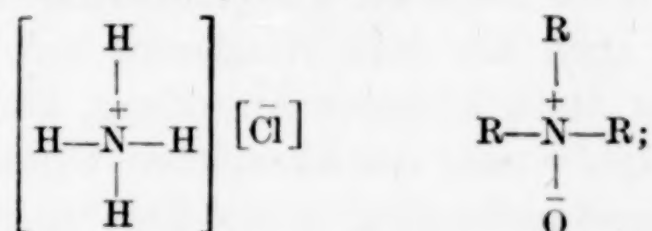


Das Boratom betätigt danach also in den Additionsverbindungen vier Kovalenzen und eine Elektrovalenz, genau wie im Kalium-bor-

fluorid. Der Unterschied ist nur der, daß sich die fünfte Valenz des Bors, die Elektrovalenz, im Kalium-bor-fluorid zu einem fünften Atom hin erstreckt (VII), während sie hier ein Atom bindet, das bereits durch eine Kovalenz gehalten wird (VIII):



Beim Stickstoff liegen genau dieselben Fälle im Ammoniumchlorid und in den Aminoxyden vor:

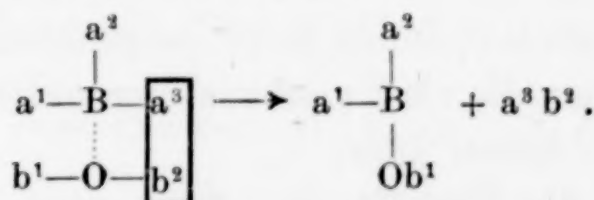


nur daß beim rechts vom Kohlenstoff stehenden Stickstoff die Elektrovalenz eine positive, beim links vom Kohlenstoff stehenden Bor eine negative ist.

Die gestrichelt gezeichnete Restvalenz des Bors und des Sauerstoffs in den Additionsverbindungen stellt damit nach der Elektronentheorie der Valenz eine semipolare Doppelbindung dar.

Zerfall der Additionsverbindungen

Der Zerfall der Additionsverbindungen vom Typus $\begin{array}{c} a^2 \\ | \\ a^1-\text{B}-a^3 \\ \vdots \\ b^1-\text{O}-b^2 \end{array}$ wurde bisher folgendermaßen formuliert:

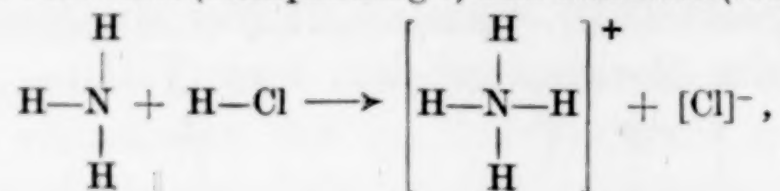


Am Beispiel der Verbindung BCl_3, ROH sei hier dargelegt, wie man sich den Reaktionsverlauf dieses Zerfalls vorstellen muß.

Es ist von dem einen von uns in einer ausführlichen Studie¹⁾ gezeigt worden, daß in Wasserstoffverbindungen oder beim Zusammenbringen von Wasserstoffverbindungen die Wasserstoffatome als Protonen stets von der Stelle größerer zur Stelle kleinerer Abstoßung, also im allgemeinen vom Atom mit größerer zum Atom mit kleinerer Rumpfladung wandern.

¹⁾ E. WIBERG, Z. phys. Chem. A. 143 (1929), 97.

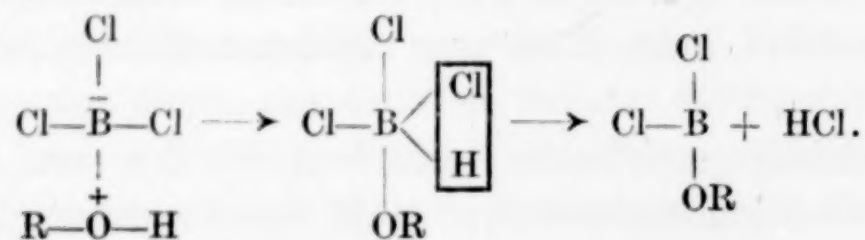
Ein Beispiel für diese Regel ist etwa die Salmiakbildung aus Ammoniak und Chlorwasserstoff. Beim Zusammenbringen von NH_3 und HCl erfolgt die Protonenabgabe nur vom Chlor (Rumpfladung 7) zum Stickstoff (Rumpfladung 5) hin:



nie umgekehrt vom Stickstoff zum Chlor unter Bildung eines Chloronium-amids:



Übertragen wir die Regel auf die Verbindung BCl_3 , ROH , so ist zu erwarten, daß auch hier eine Wanderung des Protons von der Stelle größerer zur Stelle kleinerer Abstoßung, also vom Sauerstoff zum Bor hin erfolgt, worauf aus räumlichen Gründen wegen Überschreitung der Koordinationszahl 4 des Bors eine Abspaltung von HCl erfolgen muß:



Wurde ein Überschuß an Alkohol vermieden, so ist damit die Reaktion zu Ende. Wurde dagegen überschüssiger Alkohol angewandt, so reagiert das gebildete BCl_2OR mit weiterem Alkohol unter Bildung einer neuen Additionsverbindung $\text{BCl}_2\text{OR}, \text{ROH}$, die dann in derselben Weise wie BCl_3, ROH zerfällt usw. Da die Protonenwanderung, wie man an der Salmiakbildung sieht, augenblicklich erfolgt, ist es verständlich, daß man die als Zwischenstufen auftretenden Additionsverbindungen nicht fassen kann.

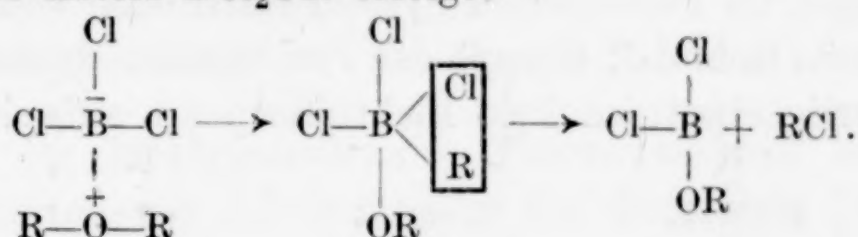
Anders liegen die Verhältnisse, wenn man statt des Alkohols Äther verwendet, also eine Verbindung, in der das Wasserstoffatom des Alkohols durch einen Alkylrest ersetzt ist. Es ist in der oben erwähnten Arbeit darauf hingewiesen worden, daß auch die Alkylgruppen der für die Protonen gültigen Regel über die Wanderungsrichtung unterliegen, daß aber die Geschwindigkeit dieser Wanderung erheblich kleiner ist als bei den Protonen.

Während z. B. eine Isonitrilform der Blausäure nicht faßbar ist, weil sie sich infolge Protonenwanderung sofort in die Nitrilform umwandeln muß:

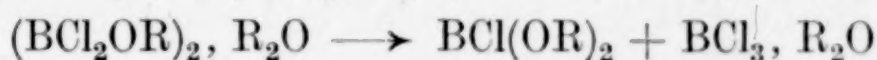


kann man sie als eine bei Zimmertemperatur durchaus beständige Form erhalten, sobald man das Wasserstoffatom durch einen Alkylrest ersetzt, da der trägere Alkylrest erst bei erhöhter Temperatur zur Stelle kleinerer Abstoßung wandert, die Umwandlung von Isonitril in Nitril also erst beim Erwärmen vor sich geht.

Es nimmt daher nicht wunder, daß bei Anwendung von Äther die primär auftretende Additionsverbindung gefaßt werden kann. Erst durch Steigerung der Temperatur wird die Beweglichkeit der Alkylgruppe soweit vergrößert, daß die Wanderung zum Boratom und damit wegen Überschreitung der Koordinationszahl 4 des Bors die Bildung des Esters BCl_2OR erfolgt:

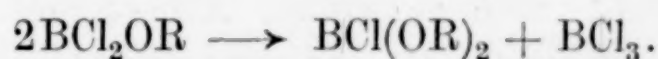


BCl_2OR bildet mit weiterem Äther eine Additionsverbindung der Zusammensetzung $(\text{BCl}_2\text{OR})_2$, R_2O , die leicht nach der Gleichung

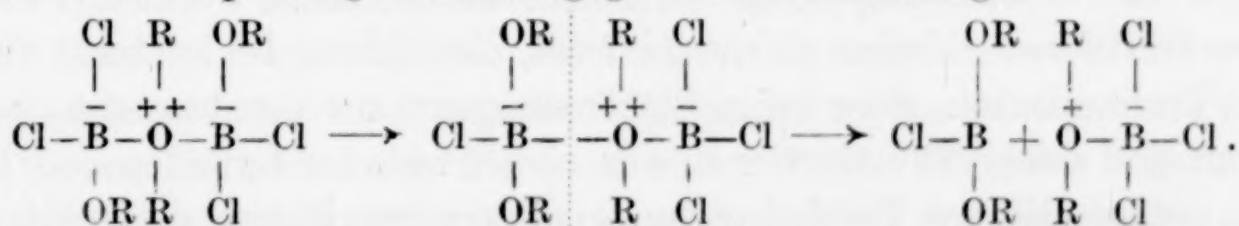


zerfällt. Wie haben wir uns diesen Zerfall vorzustellen?

Denken wir uns den Äther einmal aus der Gleichung entfernt, so lautet diese:



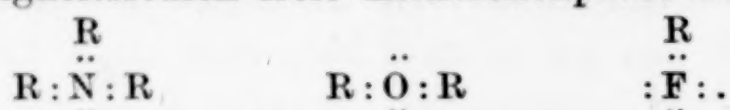
Es handelt sich also um eine Disproportionierung. Die einfachste Annahme über den Zerfall der Ätherverbindung ist daher die, daß gemäß folgendem Reaktionsschema zunächst durch Austausch zweier Substituenten Cl und OR eine Umlagerung der Verbindung stattfindet, worauf eine Spaltung in dem angegebenen Sinne erfolgt:



Diese Spaltung ist recht einleuchtend, da sich ja bei der Darstellung der Verbindung BCl_3 , R_2O ergeben hatte, daß das Sauerstoffatom dieser Verbindung nicht imstande ist, bei Zimmertemperatur ein zweites Boratom zu binden, indem auch bei Anwendung eines BCl_3 -Überschusses das Verhältnis von BCl_3 zu R_2O gleich 1:1 blieb. Die Tatsache, daß die Disproportionierung der Verbindung BCl_2OR nur in Form der Ätherverbindung, nicht aber in freiem Zustande stattfindet, erklärt sich wohl daraus, daß im Ätherprodukt mit seinen gerichteten Valenzen die beiden in Frage kommenden Substituenten Cl und OR die zum Austausch notwendige günstige Stellung einnehmen, und daß nach dem Austausch infolge der eintretenden Spaltung eine Rückbildung des ursprünglichen Zustands nicht mehr möglich ist.

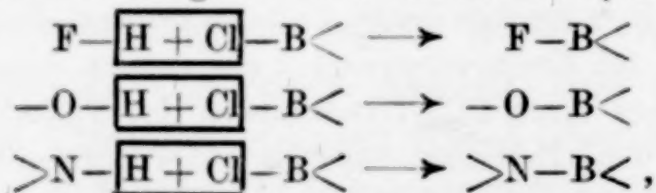
Folgerungen der Theorie

Im ersten Kapitel wurde die Auffassung vertreten, daß die Bildung der bei der Einwirkung von Äther auf Borchlorid isolierten Additionsverbindungen auf das Bestreben des Boratoms zurückzuführen ist, die unvollständige Elektronenschale durch ein freies Elektronenpaar auf eine Achterschale aufzufüllen. Wenn diese Auffassung richtig ist, so muß eine solche Bildung von Additionsprodukten ganz allgemein zwischen Verbindungen des dreiwertigen Bors und solchen des dreiwertigen Stickstoffs, zweiwertigen Sauerstoffs, einwertigen Fluors und ihrer Homologen im Periodischen System stattfinden können, da die Elemente der 5., 6. und 7. Gruppe des Periodischen Systems in ihren niedrigen Wertigkeitsstufen freie Elektronenpaare aufweisen:

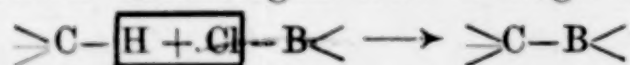


Eine Durchsicht der Literatur nach dieser Richtung bestätigt in der Tat diese Erwartung. So werden beschrieben¹⁾: Additionsverbindungen des Borfluorids mit Ammoniak und seinen organischen Derivaten, Phosphorwasserstoff, Blausäure und ihren organischen Derivaten, Stickstoffoxyden, Aldehyden, Ketonen, Alkoholen, Äthern, Chloriden; des Borchlorids mit Blausäure und ihren Derivaten, Phosphorwasserstoff, Säurechloriden, Äther; des Borbromids mit Aminen, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Nitrilen, Säurehalogeniden; der Boralkyle mit Ammoniak und seinen organischen Derivaten. Die meisten dieser Verbindungen sind noch recht mangelhaft untersucht und verdienen eine eingehendere Prüfung.

Wenn weiterhin die bei der Einwirkung von Alkohol auf Borchlorid unter HCl-Abspaltung erfolgende Substitution von Cl durch OR über eine Additionsverbindung hinweg erfolgt, die Bildung der letzteren aber das Vorhandensein eines freien Elektronenpaares zur Voraussetzung hat, dann sind solche Substitutionen aus obenerwähnten Gründen auch bei den entsprechenden Verbindungen des einwertigen Fluors, dreiwertigen Stickstoffs und ihrer Homologen im Periodischen System zu erwarten:

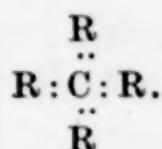


während im Gegensatz dazu bei den Verbindungen des vierwertigen Kohlenstoffs und seiner Homologen eine analoge Reaktion



¹⁾ Vgl. GMELIN's Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nummer 13 (Bor). Leipzig-Berlin 1926.

auszuschließen ist, da dem vierwertigen Kohlenstoff das für die primäre Bildung eines Additionsproduktes notwendige freie Elektronenpaar fehlt:

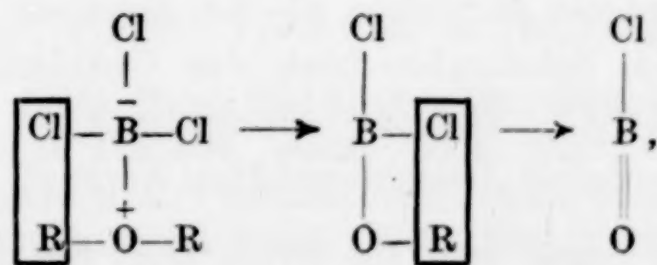


Die zur Prüfung dieser Frage vorgenommene Untersuchung der Einwirkung von Fluorwasserstoff, $\text{F}-\text{H}$, Dimethylamin, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-\text{H}$,

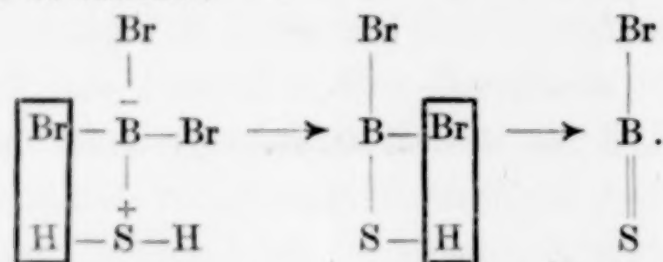
und Trimethylmethan, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C}-\text{H}$, auf Borchlorid bestätigte diese

Folgerung der Elektronentheorie. Fluorwasserstoff und Dimethylamin reagierten wie Alkohol heftig mit Borchlorid [ersterer — im Überschuß angewandt — unter Bildung von Borfluorid, letzteres — je nach der angewandten Menge — unter mehr oder weniger weitgehender Ersetzung der Cl-Atome durch $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen], Trimethylmethan dagegen blieb vollkommen unangegriffen. Während also zwischen den Fluor-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen nur graduelle Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit gegenüber Borchlorid bestehen, erfolgt beim Übergang vom Stickstoff zum Kohlenstoff in Übereinstimmung mit den theoretischen Vorstellungen ein plötzlicher Sprung. Damit dürfte wohl feststehen, daß die große Reaktionsfähigkeit der Borhalogenide primär auf dem Bestreben des Boratoms beruht, das zur Edelgasschale erforderliche vierte Elektronenpaar zu erlangen.

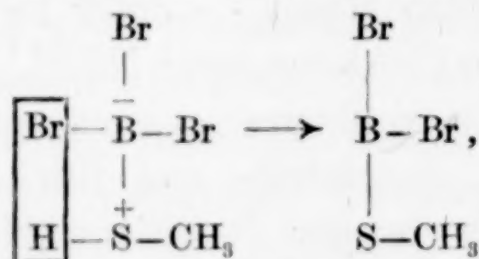
Überträgt man die bei der Einwirkung von Alkohol und Äther auf Borchlorid gewonnenen Ergebnisse auf andere in der Literatur angegebene Reaktionen der Borhalogenide, so kommt man vielfach zu neuen Erkenntnissen. Es seien hier nur zwei Beispiele angeführt. In der Literatur findet sich die Angabe, daß bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Borbromid eine Verbindung B_2S_3 , BBr_3 entsteht. Nach unseren Feststellungen, nach denen Äther und Borchlorid eine Additionsverbindung bilden, die beim Erhitzen zunächst ein, dann noch ein zweites Molekül RCl unter Bildung von BOCl abspaltet:



müssen wir beim Schwefelwasserstoff einen ganz entsprechenden Reaktionsverlauf erwarten:



Dem Körper B_2S_3 , BBr_3 käme danach also in Wirklichkeit die Konstitution $\text{Br} - \text{B} = \text{S}$ (B_2S_3 , $\text{BBr}_3 = 3\text{BSBr}$) zu. Daß man wirklich die beim Sauerstoff erhaltenen Ergebnisse auf den zur gleichen Gruppe im Periodischen System gehörenden Schwefel übertragen darf, zeigte eine vorläufige Untersuchung der Einwirkung von Methylmercaptan, $\text{CH}_3\text{—S—H}$, auf Borbromid. Methylmercaptan und Borbromid bilden beim Zusammengeben eine Additionsverbindung BBr_3 , CH_3SH , die sich bei leichtem Erwärmen unter HCl -Abspaltung umsetzt:

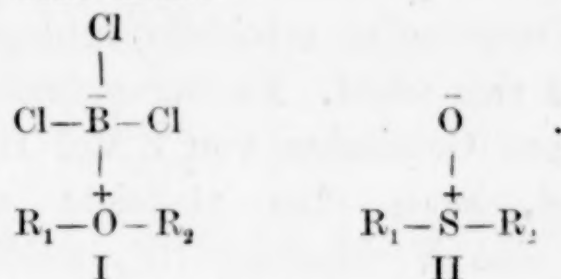


eine Reaktion, die der ersten Stufe des vorher bei der Einwirkung von H_2S auf BBr_3 angenommenen Reaktionsverlaufs entspricht, dessen Gültigkeit damit recht wahrscheinlich gemacht ist.

Ähnlich liegt der Fall bei der Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf Borhalogenide. Hier werden in der Literatur eine Reihe von Additionsverbindungen ganz merkwürdiger Zusammensetzung beschrieben: $2\text{BCl}_3, 3\text{NH}_3$, $2\text{BCl}_3, 9\text{NH}_3$, $2\text{BBr}_3, 9\text{NH}_3$, $\text{BJ}_3, 5\text{NH}_3$ und andere. Nach unseren Ergebnissen kann die Reaktion zwischen Ammoniak und Borhalogeniden nur so erfolgen, daß auf dem Wege über Additionsverbindungen hinweg die Halogenatome unter Bildung von Boramid, Borimid oder Bornitrid (je nach den Versuchsbedingungen) und gleichzeitigem Freiwerden von Halogenwasserstoff (der von überschüssigem Ammoniak oder von den Borstickstoffverbindungen unter Ammoniumsalzbildung aufgenommen wird) substituiert werden. Die Verbindung $2\text{BCl}_3, 9\text{NH}_3$ würde danach nichts anderes darstellen als ein Gemisch aus Borimid und Ammoniumchlorid, entstanden nach der Gleichung $2\text{BCl}_3 + 9\text{NH}_3 = \text{B}_2(\text{NH})_3 + 6\text{NH}_4\text{Cl}$. Dieselbe Anschauung ist schon früher aus anderen experimentellen Gesichtspunkten heraus¹⁾ geäußert worden.

¹⁾ A. JOANNIS, Compt. rend. 135 (1902), 1109; 139 (1904), 364.

Zum Schluß sei noch auf eine interessante Folgerung hingewiesen, die sich auf die Möglichkeit des Aufbaus optisch-aktiver Verbindungen bezieht. Verwendet man zur Addition an Borchlorid keinen einfachen, sondern einen gemischten Äther, R_1OR_2 , so erhält man eine Verbindung I, die nach den in dieser Arbeit entwickelten elektronentheoretischen Vorstellungen wegen ihrer Asymmetrie wie die von H. PHILLIPS¹⁾ untersuchten Schwefelverbindungen des Typus II in zwei Spiegelbildformen auftreten und daher wie diese in optische Antipoden spaltbar sein muß:



Dies wäre der erste Fall einer optisch-aktiven Verbindung mit asymmetrischem Sauerstoffatom.

Versuche

I. Einwirkung von Fluorwasserstoff, Dimethylamin und Trimethylmethan auf Borchlorid

1. Einwirkung von Fluorwasserstoff

Die Darstellung des Fluorwasserstoffs erfolgte in der von O. RUFF²⁾ angegebenen Apparatur durch Erhitzen von Calciumfluorid mit rauchender Schwefelsäure (15% SO_3).

Für die Reaktion zwischen Fluorwasserstoff und Borchlorid wurde ein Bleirohr mit seitlichem Ansatz benutzt, der mittels Picein mit der Vakuumapparatur verkittet war. In das Bleirohr, das in einem Kältebad aus Eis-Kochsalz stand, kamen einige Kubikzentimeter flüssigen Fluorwasserstoffs. Das BCl_3 tropfte aus einem innen mit Paraffin überzogenen Tropftrichter zu. Jeder Tropfen BCl_3 reagierte lebhaft, wobei aus dem Reaktionsgefäß ein Gas entwich, das mit flüssiger Luft kondensiert und nach Beendigung der Reaktion der fraktionierten Destillation (Ausgangsbad: -140° , Vorlage: -185°) unterworfen wurde. Die Fraktion im Ausgangsgefäß besaß Tensionen und Molekulargewicht von HCl. -108° -Tension: 172 mm (HCl: 168 mm); $-98,5^\circ$ -Tension: 339 mm (HCl: 334 mm). Molekulargewicht: $611,3 \text{ cm}^3$ ($15,0^\circ$; 170,8 mm) = $130,2 \text{ cm}^3$ (0° ; 760 mm)

¹⁾ H. PHILLIPS, Journ. Chem. Soc. London 127 (1925), 2552; W. B. HARRISON, J. KENYON u. H. PHILLIPS, Journ. Chem. Soc. London 1926, 2079; S. G. CLARKE, J. KENYON u. H. PHILLIPS, Journ. Chem. Soc. London 1927, 188.

²⁾ O. RUFF, Die Chemie des Fluors, Berlin 1920, S. 22.

wogen 0,2154 g, entsprechend einem Molekulargewicht von 37,0 (ber. für HCl: 36,5).

Die Tensionen des Kondensats in der Vorlage lagen zwischen denen von HCl und BF_3 ¹⁾. $-110,0^\circ$ -Tension: 298 mm (HCl: 145, BF_3 : 355 mm); $-106,6^\circ$ -Tension: 374 mm (HCl: 196, BF_3 : 472 mm). Auch das Molekulargewicht lag zwischen den für HCl und BF_3 berechneten Werten. $611,1 \text{ cm}^3$ ($16,0^\circ$; 179,0 mm) = $136,0 \text{ cm}^3$ (0° ; 760 mm) wogen 0,2678 g, entsprechend einem Molekulargewicht von 44,1 (HCl: 36,5, BF_3 : 67,8). Erneute Versuche, durch fraktionierte Kondensation eine Trennung zu erreichen, schlugen fehl. Das Molekulargewicht änderte sich nicht. Da der gefundene Wert mit dem Molekulargewicht eines Gemisches von 3 Mol HCl und 1 Mol BF_3 (44,3) übereinstimmt, kann man vielleicht annehmen, daß in flüssigem Zustande eine Verbindung $\text{BF}_3, 3\text{HCl}$ (vgl. die in der Literatur beschriebene Verbindung $\text{BF}_3, 3\text{HF}$) existiert, die beim Verdampfen wieder in ihre Komponenten zerfällt.

Da die Versuche zur physikalischen Trennung des BF_3 vom HCl nicht zum Ziel führten, wurde eine chemische Methode benutzt. HCl reagiert mit Äthyläther unter Bildung leicht flüchtiger und zersetzlicher Oxoniumsalze, während BF_3 damit eine schwerer flüchtige Anlagerungsverbindung der Zusammensetzung $\text{BF}_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ vom Siedepunkt 125° bildet. Es wurde daher zu dem Gemisch Äthyläther destilliert und das Reaktionsprodukt der fraktionierten Kondensation (Ausgangsbad: 0° , Vorlage I: -20° , II: -185°) unterworfen. Im Ausgangsgefäß blieb eine Flüssigkeit zurück, die (ungereinigt) einen Siedepunkt von $125,3^\circ$ bei 752 mm Hg besaß, also mit dem Additionsprodukt $\text{BF}_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ identisch war.

2. Einwirkung von Dimethylamin

233 cm^3 BCl_3 und 233 cm^3 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ wurden bei -60° zur Reaktion gebracht. Nach kurzem Erwärmen auf Zimmertemperatur wurde darauf das Flüchtige in die Apparatur destilliert und der fraktionierten Kondensation (Ausgangsbad: 0° , Vorlage I: -30° , II: -185°) unterworfen.

Das Kondensat in II besaß ein Volum von 74 cm^3 und eine 0° -Tension von 476 mm, war also unverbrauchtes BCl_3 (BCl_3 : 477 mm). Es waren also auf 233 cm^3 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ $233 - 74 = 159 \text{ cm}^3$ BCl_3 , d. h. auf 1 Mol BCl_3 1,5 Mol $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ verbraucht worden.

¹⁾ Für die Reaktion zwischen BCl_3 und überschüssigem HF kam ja nur eine BF_3 -Bildung nach der Gleichung $\text{BCl}_3 + 3\text{HF} = \text{BF}_3 + 3\text{HCl}$ in Betracht.

Im Reaktionsgefäß befand sich ein festes weißes borhaltiges Produkt, das teilweise oberhalb 100° schmolz und zum Teil mit Wasser unter Aufzischen reagierte, während der andere Teil sich langsam auflöste.

In I hatte sich eine Flüssigkeit kondensiert, aus der sich durch fraktionierte Destillation keine einheitliche Substanz isolieren ließ:

Fraktion	18°-Tension mm	cm ³ flüss. bei 18°	Fraktion	18°-Tension mm	cm ³ flüss. bei 18°
1	15	0,10	6	8	0,13
2	12	0,07	7	6	0,22
3	11	0,05	8	5	0,20
4	11	0,15	9	4	0,20
5	9	0,30			

Die Fraktionen 1—4 (A), 5—6 (B) und 7—9 (C) wurden getrennt der Analyse unterzogen:

A.	Verhältnis B:Cl	= 1:1,9
B.	„ „	= 1:1,4
C.	„ „	= 1:1,2

Eine mit A ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung (die allerdings wegen der geringen Substanzmenge keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben kann) ergab ein Molekulargewicht von 131: $632,9 \text{ cm}^3 (21,0^{\circ}; 5,4 \text{ mm}) = 4,18 \text{ cm}^3 (0^{\circ}; 760 \text{ mm})$ wogen 0,0244 g. Da das Molekulargewicht von $\text{BCl}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 125, das von $\text{BCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ 134 beträgt, kann man wohl annehmen, daß A ein Gemisch von $\text{BCl}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{BCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ darstellte, wofür auch das gefundene Verhältnis B:Cl spricht. In B und C lagen dann nach den Analysenzahlen ebensolche Gemische mit entsprechend größerem Gehalt an $\text{BCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ vor. Die Reaktion verdient eine eingehendere Untersuchung.

3. Einwirkung von Trimethylmethan

Das Trimethylmethan wurde nach einer kurzen Angabe von UJEDINOW¹⁾ aus tertiärem Butylbromid durch Überführung in die entsprechende Grignardverbindung und Zersetzung der letzteren mit Wasser dargestellt. Da nähere Angaben über die Reinigung des so gewonnenen Produktes in der Literatur fehlen, sei diese hier beschrieben. Nach Ausführung der Grignardreaktion in der üblichen Art wurde der Reaktionskolben an die Vakuumapparatur angesetzt und der überschüssige Äther abgesaugt. Im Kolben blieb eine weiße

¹⁾ UJEDINOW, Bl. Soc. chim. Belg. 23 (1909), 266.

Masse zurück, zu der unter Eiskühlung tropfenweise Wasser hinzugefügt wurde. Das bei der heftigen Reaktion entweichende Gas passierte ein auf -80° gehaltenes U-Rohr, ein mit Calciumchlorid gefülltes Trockenrohr, ein weiteres auf -90° gekühltes U-Rohr und wurde schließlich mit flüssiger Luft kondensiert. Nach zweimaliger darauffolgender fraktionierter Kondensation (Ausgangsbad: -90° , Vorlage I: -120° , II: -185°) zeigte das Produkt genügende Reinheit. $-72,8^{\circ}$ -Tension: 99 mm (Literaturangabe: 100 mm), $-27,8^{\circ}$ -Tension: 498 mm (Literaturangabe 500 mm). Molekulargewicht: $611,3 \text{ cm}^3$ ($20,0^{\circ}$; 130,8 mm) = $98,03 \text{ cm}^3$ (0° ; 760 mm) wogen 0,2530 g, entsprechend einem Molekulargewicht von 57,9 (ber. für $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$: 58,1).

$57,3 \text{ cm}^3 \text{ BCl}_3$ und $39,4 \text{ cm}^3 (\text{CH}_3)_3\text{CH}$ wurden bei -80° zusammengebracht. Es ließ sich keine Reaktion feststellen. Auch nach längerem Erwärmen auf Zimmertemperatur und auf 100° war keine Veränderung zu beobachten. Durch langsame fraktionierte Kondensation (Ausgangsbad: -80° , Vorlage I: -105° , II: -185°) konnten die beiden Ausgangsstoffe unverändert zurückerhalten werden. BCl_3 nach dem Versuch: $57,4 \text{ cm}^3$, 0° -Tension: 479 mm (BCl_3 : 477 mm). $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ nach dem Versuch: $39,2 \text{ cm}^3$, $-34,2^{\circ}$ -Tension: 397 mm [$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$: 400 mm].

II. Einwirkung von Methylmercaptan auf Borbromid

Die Veröffentlichung der Versuche über die Reaktion zwischen Methylmercaptan und Borbromid erfolgt später im Zusammenhang mit weiteren Versuchen über die Einwirkung von Schwefelverbindungen auf Borhalogenide.

Für die Durchführung der Versuche standen uns Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Karlsruher Hochschulvereinigung zur Verfügung, für deren Gewährung wir ergebenst danken.

Karlsruhe, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1931.

Das Brom-5-fluorid

Von OTTO RUFF und WALTER MENZEL

Mit 5 Figuren im Text

Die Entdeckung des ClF_3 ließ auch diejenige höherer Fluoride des Broms und des Jods erwarten.¹⁾ Die Herstellung des JF_7 war bald danach erreicht.²⁾ Die Gewinnung des noch ausstehenden höheren Bromfluorids mußte in ähnlicher Weise gelingen; seine Eigenschaften waren nach denjenigen der beiden anderen Verbindungen etwa wie folgt vorauszusagen: Große Reaktionsfähigkeit, Siedetemperatur zwischen 0° und 20°C , Schmelztemperatur etwa -40°C . Die Erwartungen haben sich bezüglich der Gewinnung und Reaktionsfähigkeit erfüllt; Schmelz- und Siedetemperatur brachten eine Überraschung.

I. Darstellung des BrF_5

Das Rohfluorid. Es wurde zunächst der von O. RUFF und R. KEIM²⁾ benutzte Apparat aus Platin verwendet, der sich zur Herstellung größerer Mengen BrF_5 als geeignet erwies. Danach fanden wir Kupfer noch widerstandsfähiger als Platin.

Die Arbeitsweise mit dem Pt-Apparat ist folgende:

In dem zylindrischen Gefäß H_1 von 100 cm^3 Inhalt (Fig. 2, S. 179)²⁾ werden 80 g Brom zunächst zu BrF_3 umgesetzt, indem die erforderliche Menge gereinigten Fluors durch R_1 unter Eiskühlung zugeleitet wird. Die Reaktion ist beendet, wenn sich der Inhalt von H_1 beim Probeziehen mit einer Quarzkapillare praktisch farblos zeigt. Nun wird das BrF_3 durch Einstellen von H_1 in ein passendes Luftbad (jedes andere Bad ist gefährlich, wenn H_1 undicht wird, vgl. unten) auf $90-100^\circ$ erwärmt und auf diese Weise BrF_3 -Dampf dem weiter zuströmenden F_2 in richtigem Verhältnis beigemischt. Das Dampfgemisch wird in H_2 auf 200°C erhitzt. So bildet sich BrF_5 . Ein Gleichgewicht: $\text{BrF}_3 + \text{F}_2 \rightleftharpoons \text{BrF}_5$ — ähnlich denjenigen, welche der eine von uns aus experimentellen Gründen bei der Bildung von ClF_3 und JF_7 angenommen hat — stellt sich hier in merkbarem Umfang nicht ein (vgl. II e). Wenn in den Reaktionsprodukten trotzdem BrF_3 zu finden ist, so hat es an F_2 gefehlt bzw. ist H_1 zu stark erhitzt worden, so daß sich das F_2 mit zuviel BrF_3 -Dampf belud.

¹⁾ O. RUFF u. H. KRUG, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 270.

²⁾ O. RUFF u. R. KEIM, Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 176.

Die H_2 verlassenden Gase werden im nackten Rohr B durch Luftkühlung von BrF_3 befreit, welches nach H_1 zurückfließt (es wird ohne Wasserkühlung gearbeitet, wegen der relativ hohen Siedetemperatur des BrF_3) und in zwei Quarzglasvorlagen verdichtet. In der ersten auf -60° zu kühlenden (Petrolätherbad) bleiben das BrF_5 als farblose bis schwach gelb gefärbte Flüssigkeit und ein wenig festes BrF_3 , in der zweiten auf -193° zu kühlenden das überschüssige Fluor.

Nachdem der Apparat eine geraume Zeit tadellos gearbeitet hatte, lehrte uns zu unserer größten Überraschung eine heftige Explosion, daß das Platingefäß H_1 dem darin befindlichen 90° warmen BrF_3 - F_2 - BrF_5 -Gemisch auf die Dauer nicht Stand zu halten vermochte.

Er hatte einige kleine Löcher bekommen, und das durchsickernde BrF_3 hatte mit dem Öl, welches als Temperaturbad diente, reagiert. Das Platingefäß war durch die Explosion bis zur Unbrauchbarkeit verbeult worden. Da die Resistenz des Platins gegen F_2 durch die Gegenwart von Iridium vermindert wird, ließen wir die Reparatur mit iridiumfreiem Platin ausführen, und heizten in der Folge nur noch in einem geeigneten Luftbad. Trotzdem war das Gefäß H_1 nach einiger Zeit wieder durchlöchert. Durch Verlöten der schadhaften Stellen mit Gold erreichten wir nur, daß der Apparat schon nach etwa 1 Stunde wieder undicht war. Die Aufnahme von Pt und Au machte das BrF_3 zunehmend dunkler rot und dickflüssiger, so daß wir H_1 zum Schluß bis auf 120°C erwärmen mußten, um Verstopfungen zu vermeiden. (Weiteres betr. Pt und Au gegenüber BrF_5 vgl. unter II f.)

Den Bau des Kupferapparates zeigt die beistehende Fig. 1. Wir erzeugen darin das BrF_5 direkt aus den Elementen. Das Kupfergefäß bedeckt sich innen mit einer Schicht von CuF und CuF_2 . Der zylindrische Teil des Apparates wird mittels einer Heizwicklung auf 200°C erhitzt. Das Brom wird durch einen Stickstoffstrom als Dampf mit einer Geschwindigkeit von $6 \text{ cm}^3/\text{Min.}$, das Fluor mit einer Geschwindigkeit von $35 \text{ cm}^3/\text{Min.}$ (titrimetrisch zu verfolgen) herangeführt. Die abziehenden Gase werden in Quarzvorlagen verdichtet, wie beim Arbeiten mit dem Platinapparat. Man erhält in 7 Stunden etwa 12 cm^3 flüssiges Rohfluorid.

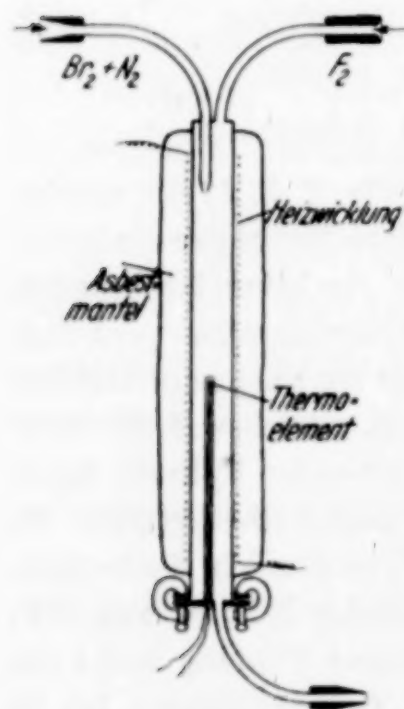


Fig. 1

Die Reinigung: Das reine BrF_5 wird aus dem Rohprodukt durch fraktionierte Destillation erhalten. Es hat sich gezeigt, daß es nur dann in farblosem, d. h. reinem Zustand, zu gewinnen ist, wenn man es in einer Quarzglasapparatur verarbeitet und die Anwendung organischer Substanzen (Picein, Hahnfett) möglichst ausschließt.

Dazu eignet sich die in Fig. 2 wiedergegebene Apparatur, die ganz aus Quarzglas besteht. Die Einzelteile können im Laufe des Arbeitsvorgangs an den verengten Stellen 1—7 abgeschmolzen werden. Nur die zur Pumpe führende Leitung wird durch einen Hahn abgeschlossen.

Das rohe Fluorid wird bei *A* in die Kolonne *B* eindestilliert, worauf bei 1 abgeschmolzen wird. Die Kugeln des Kolonnenaufsatzes werden durch eine Eispackung auf 0° gehalten, während das Siedegefäß durch eine elektrische Heizung erwärmt wird. Die zuerst übergehenden Anteile bestehen aus etwas

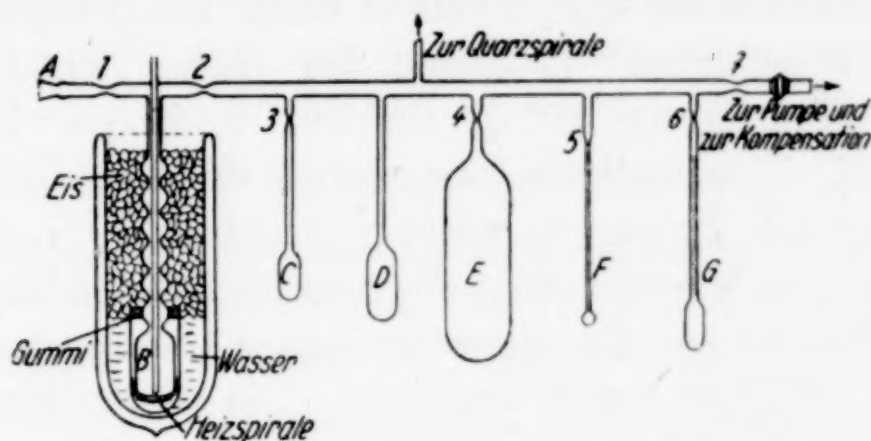


Fig. 2

SiF_4 und einem roten Zersetzungsprodukt, das durch Einwirkung von Spuren H_2O auf BrF_5 vor dem Destillieren entstanden war. (Näheres über dieses Produkt vgl. II f.) Der Vorlauf wird in *C* kondensiert und *C* bei 3 abgeschmolzen. Nun fängt man in *D* das reine Fluorid auf, das unter einem Druck von 150 mm destilliert wird. In der Kolonne *B*, die man bei 2 abtrennt, bleibt unverändertes BrF_3 zurück. Um eine Reaktion des reinen BrF_5 mit dem Fett des Hahns hinter 7 zu vermeiden, schmilzt man nunmehr auch bei 7 ab, nachdem man unter Kühlung von *D* mit flüssiger Luft noch einige Zeit auf Hochvakuum gepumpt hat. Mit dem reinen Fluorid, welches von nun an mit organischen Stoffen nicht mehr in Berührung kommt, füllt man den Dichtekolben *E*, mehrere Kugeln mit kapillarem Ansatz (wie *F*) und ein Pyknometer *G*. Nach jeder Füllung wird abgeschmolzen. Die in *D* verbleibende Hauptmenge des BrF_5 dient zur Messung des Dampfdrucks.

Die Ausbeute an BrF_5 ergibt sich aus folgenden beispielsweise Angaben:

Platinapparat: Vorlauf $2,9 \text{ cm}^3$; reines BrF_5 $11,1 \text{ cm}^3$ entsprechend 72,5% bei einmaligem Fraktionieren; Nachlauf $1,3 \text{ cm}^3$, d. h. insgesamt rohes Fluorid $15,3 \text{ cm}^3$. Die im Vorlauf enthaltene Menge BrF_5 , die bei wiederholter sorgfältiger Fraktionierung gewonnen werden kann, schätzen wir auf $2,0 \text{ cm}^3$, diejenige im Nachlauf auf $0,3 \text{ cm}^3$. Das Rohfluorid bestand demnach zu 87,5% aus BrF_5 .

Kupferapparat: Vorlauf $2,8 \text{ cm}^3$; reines BrF_5 $8,7 \text{ cm}^3$, d. h. 72% bei einmaligem Fraktionieren. Nachlauf $0,6 \text{ cm}^3$, also insgesamt Rohfluorid $12,1 \text{ cm}^3$. Nimmt man die aus dem Vorlauf auszubringende Menge BrF_5 mit $1,9 \text{ cm}^3$ an, so ergibt sich auch hier ein Gehalt von 87,5% BrF_5 im Rohfluorid.

Die Ausbeute ist also nach beiden Verfahren praktisch gleich. Aus finanziellen Gründen wird man das zweite vorziehen.

II. Eigenschaften des BrF_5

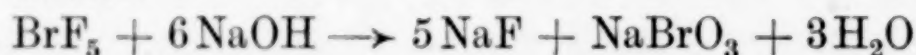
Das Brom-5-fluorid ist in reinem Zustand bei Zimmertemperatur eine vollkommen farblose Flüssigkeit. An der Luft raucht es stark. Die mit der Luftfeuchtigkeit gebildeten Zersetzungsprodukte lösen sich z. T. darin auf und verleihen ihm dann je nach ihrer Konzentration eine blaßgelbe bis tiefrote Farbe.

a) Die Zusammensetzung

Die Gasdichte des BrF_5 wurde in einem Quarzkolben bestimmt und zu 174,7 gefunden. (Volumen des Gases $180,6 \text{ cm}^3$; Druck 330 mm Hg; Temperatur 29°C ; Gewicht $0,5526 \text{ g}$.) Die Theorie fordert 174,92. Eine merkbare Assoziation der Gasmoleküle ist bei 29°C und 330 mm Druck also nicht vorhanden.

Zur Analyse wurde sowohl das Gas im Dichtekolben als auch das flüssige Fluorid aus den abgeschmolzenen Glaskugeln (vgl. oben) mit 10 bzw. 20%iger NaOH umgesetzt. Die Glaskugeln wurden in einem mit etwa 50 cm^3 NaOH (20%) beschickten Erlenmeyerkolben aus Platin von 300 cm^3 Inhalt nach Aufsetzen eines Gummistopfens durch Schütteln zerbrochen.

Man sollte erwarten, daß das BrF_5 unter Bildung von Fluorid und Bromat nach



vollkommen absorbiert würde. In Wirklichkeit entstand bei der sehr heftigen Reaktion, die unter starker Erwärmung, Nebelbildung und Entwicklung brauner Dämpfe vor sich ging, an Stelle eines Teils des Bromats Bromid neben gasförmigem Sauerstoff.

Bromat und O_2 mußten nach der Reaktion in einer dem umgesetzten BrF_5 entsprechenden Menge vorhanden sein und zwar nach obiger Gleichung auf 1 Mol BrF_5 6 Äquivalente O_2 . Im Dichtekolben waren $74,7 \text{ cm}^3$ O_2 (0° , 760 mm) entsprechend 13,34 Milliäquivalent gasförmig entwickelt worden. Das Bromat, auf jodometrischem Wege bestimmt, entsprach 5,58 Milliäquivalent O_2 . Insgesamt traten somit 18,92 Milliäquivalent O_2 in freier und gebundener Form auf. Aus der angewandten Menge BrF_5 , $0,5526 \text{ g}$, berechneten sich 18,95 Milliäquivalent. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch bewies wieder die Reinheit des benutzten BrF_5 .

Vor der analytischen Bestimmung des Broms und Fluors in der alkalischen Lösung wurde das Bromat zu Bromid reduziert, indem die alkalische Lösung mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht wurde. Den Überschuß durch Kochen zu zerstören, erwies sich als zu zeitraubend. Wir kamen schneller zum Ziel, indem wir in der Kälte H_2O_2 zugeben, langsam erwärmten und

nach dem Nachlassen der heftigen Gasentwicklung bis zu deren Beendigung kochten.

Nach dem Abscheiden der Kieselsäure wurde das Fluor in bekannter Weise als CaF_2 , das Brom nach dem Ansäuern mit HNO_3 als AgBr gefällt.

Analyse des gasförmigen Fluorids: 0,5526 g lieferten 0,2967 g F, d. h. 53,7%. Theorie 54,3%.

Analyse des flüssigen Fluorids: 0,4060 g gaben 0,1860 g Br und 0,2217 g F. 0,6550 g BrF_5 gaben 0,3012 g Br und 0,3548 g F.

Gef.	45,8; 45,95%	Br	Ber.	45,7%	Br
„	54,6; 54,2%	F	„	54,3%	F.

b) Die Schmelztemperatur des BrF_5

Die Kügelchen F mit kapillarem Ansatz (Fig. 2) wurden in ein Alkoholbad von -65°C getaucht. Die Temperatur des Bades, welches lebhaft gerührt wurde, ließen wir langsam zunehmen; sie wurde mit Hilfe eines 3fachen Thermoelements, welches auch bei der Dampfdruckmessung benutzt wurde, gemessen. Die Schmelzstellen befanden sich möglichst nahe am Kügelchen.

Es wurden drei Proben (I—III) untersucht. I war sehr rein, farblos, II ein wenig gelb gefärbt, III merklich gelb gefärbt. Das Schmelzen begann für I bei $-61,3$; für II bei $-61,2$ und für III bei $-61,7^\circ \text{C}$. Jeder Versuch wurde mehrfach wiederholt. Die erste Probe mit etwa 0,4 g BrF_5 , die innerhalb 1° geschmolzen war, halten wir für die zuverlässigste Bestimmung. Die Schmelztemperatur ist also $-61,3^\circ \text{C}$.

c) Der Dampfdruck des BrF_5

Der Dampfdruck des BrF_5 wurde in dem durch Fig. 2 dargestellten Apparat nach der statischen Methode unter Verwendung des Quarzspiralmanometers als Nullinstrument gemessen.

Die Hauptmenge des reinen BrF_5 behielten wir für diese Messungen in D zurück, nachdem die anderen Apparateteile abgeschmolzen waren. D wurde in einem lebhaft gerührten Alkohol- oder Wasserbad auf die gewünschte konstante Temperatur gebracht. Die Temperatur wurde unter 0° mit Hilfe eines 3fachen Kupfer-Konstantanthermoelements gemessen, dessen 3 Schmelzstellen, jede in einem Schutzröhrchen befindlich, dem Gefäß D von außen anlagen; das Element war gegen schmelzendes Eis, schmelzendes Quecksilber und den Dampfdruck des CO_2 geeicht. Über 0° wurde ein von der Reichsanstalt geeichtes Thermometer benutzt.

Naturgemäß konnte in dieser Anordnung nur bis zu Zimmertemperatur gemessen werden. Das Ergebnis der Messungen zeigt Tabelle 1.

Das benutzte BrF_5 enthielt eine kleine Menge SiF_4 gelöst. Dessen Einfluß auf den Dampfdruck haben wir in der Weise berücksichtigt, daß wir das Fluorid nach den Messungen mehrfach auf etwa -90° abkühlten (SiF_4 : $\text{Kp.}_{760} = -95^\circ\text{C}$)¹⁾ und den Druck bestimmten; wir fanden 0,7 mm. Nach dem Dampfdruck des BrF_5 bei höherer Temperatur zu urteilen, übt es bei -90° einen Druck von rund 0,1 mm aus. Der auf das SiF_4 entfallende Druckanteil betrug somit 0,6 mm. Dementsprechend wurden die am festen Fluorid gemessenen Drucke je um 0,6 mm verkleinert und in dieser Weise auch in die Tabelle eingetragen. Bei den Drucken des flüssigen Fluorids haben wir die Korrektur nicht angebracht, weil ihr geringer Betrag, der sich durch die Löslichkeit des SiF_4 im flüssigen BrF_5 noch weiter verkleinert, gegenüber dem Gesamtdruck nicht ins Gewicht fällt. Neues SiF_4 bildete sich während der Messungen nicht.

Der Übergang fest-flüssig kommt in der Dampfdruckkurve nicht zum Ausdruck, was in Anbetracht der Geringfügigkeit der Drucke des festen Fluorids und der oben geschilderten Verunreinigung auch nicht zu erwarten ist.

Tabelle 1
Dampfdruck des BrF_5

t ° C	T ° abs.	Dampfdruck		t ° C	T ° abs.	Dampfdruck	
		gemessen	berechnet			gemessen	berechnet
— 88	185	0,1	} BrF_5 fest	— 20,1	253,0	43,4	43,5
— 81	192	0,3		— 10,8	262,3	73,0	73,5
— 73	200	0,7		— 6,0	267,1	95,1	95,0
— 69	204	1,1		\pm 0	273,1	130,3	129,3
— 65	208	1,7		$+$ 5,6	278,7	171,7	170,3
— 59,3	213,8	3,0	2,9	$+$ 9,1	282,2	203,1	201,3
— 50,2	222,9	5,8	5,9	$+$ 13,1	286,2	244,2	242,3
— 42,1	231,0	10,6	10,6	$+$ 15,4	288,5	269,6	269,0
— 35,5	237,6	16,5	16,6	$+$ 17,3	290,4	293,2	292,9
— 30,5	242,6	22,8	23,0	$+$ 19,4	292,5	320,6	321,4
— 26,6	246,5	29,3	29,4	$+$ 21,8	294,9	356,5	356,5
— 20,8	252,3	41,7	41,7	$+$ 24,0	297,1	390,3	391,7

Die Drucke werden durch die Gleichung

$$\log_{10} p = 8,0716 - \frac{1627,7}{T}$$

gut wiedergegeben, wie die unter „berechnet“ mitgeteilten Werte zeigen.

Die Siedetemperatur läßt sich hieraus zu $313,6^\circ$ abs. = $40,5^\circ\text{C}$ extrapolieren. Wir schätzen die Fehlergrenze mit $\pm 0,5^\circ$.

Die Verdampfungswärme λ beträgt nach der obigen Formel in deren Gültigkeitsbereich $4,573 \cdot 1627,7 = 7443$ cal/Mol.

¹⁾ O. RUFF u. E. ASCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. 196 (1931), 413.

Dann wird die Trouton'sche Konstante $\frac{\lambda}{T_s} = 23,7$. Als Näherungswert für die kritische Temperatur findet man rund 197°C , wenn diese gleich $\frac{3}{2}T_s$ gesetzt wird.

d) Das spezifische Gewicht des BrF_5

Das Pyknometer *G* (Fig. 2) wurde in Bäder von passender, konstanter Temperatur bis zur Beendigung des Wärmeausgleichs eingestellt und darauf der Stand des flüssigen BrF_5 im graduierten Rohr abgelesen. Das Volum des Pyknometers war durch Auswägen mit Quecksilber vorher festgestellt worden. Es betrug bis zum obersten Teilstrich $1,524 \text{ cm}^3$, im ganzen $1,8 \text{ cm}^3$. Die Menge des über der Flüssigkeit als Dampf befindlichen BrF_5 wurde bei der Berechnung berücksichtigt; die Korrektur betrug im Höchstfall $0,1\%$. Das Gesamtgewicht von BrF_5 erfuhren wir nach Beendigung der Messung durch Rückwägung des entleerten Pyknometers.

Die Dichte des festen BrF_5 ermittelten wir dadurch, daß wir die Flüssigkeit durch vorsichtiges Eintauchen des Pyknometers in gekühlten Alkohol von unten her sehr langsam erstarren ließen. Durch Klopfen wurde dafür gesorgt, daß sich nach Möglichkeit keine Gasbläschen in der Kristallmasse festsetzen konnten. Da dies nicht restlos zu vermeiden war, muß der gefundene Wert als sehr angenäherter Minimalwert angesprochen werden. Der Versuch wurde so oft wiederholt, bis der geringste erreichbare Wert für das Volumen des festen Fluorids gefunden war.

Das Ergebnis der Messungen ist in Fig. 3 dargestellt. Danach ist die Dichte des flüssigen Fluorids beim Schmelzpunkt $2,763$. Für das feste Fluorid beträgt sie am Schmelzpunkt $3,09$, und wenn wir mit einer Volumverminderung von 9% rechnen, bei 0° abs. $3,40$. Dementsprechend ist das Molekularvolumen des flüssigen BrF_5 bei der Schmelztemperatur $63,3$, dasjenige des festen Fluorids beim absoluten Nullpunkt $\sim 51,5$.

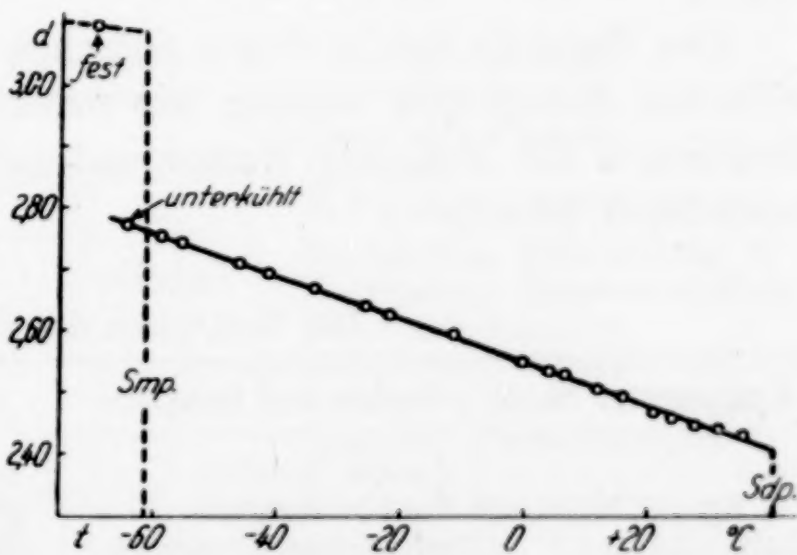


Fig. 3. Dichte des festen und flüssigen BrF_5

Die Werte für die Dichte des flüssigen BrF_5 lassen sich durch die folgende Gleichung wiedergeben:

$$d = 3,496 - 0,00346 \cdot T \quad (T = t + 273).$$

e) Die Temperaturbeständigkeit des BrF_5

Mit BrF_5 beladener Stickstoff wurde bei immer höherer Temperatur, schließlich bei 460° , durch den in Fig. 1 dargestellten Kupferapparat getrieben.

Zu unserer Überraschung ließ sich in dem austretenden Gas neben BrF_5 kein Fluor, nicht einmal in Spuren, durch den Geruch nachweisen; das BrF_5 hatten wir vor der Geruchprobe durch Ausfrieren bei -80°C aus dem Stickstoff entfernt. Die Reaktion $\text{BrF}_3 + \text{F}_2 \rightarrow \text{BrF}_5$ verläuft also im wesentlichen nur von links nach rechts, d. h. in dieser Richtung ausgesprochen exotherm. Eine genaue Bestimmung der Bildungswärmen von BrF_3 und BrF_5 haben wir in Aussicht genommen.

f) Die Reaktionen des BrF_5

Die meisten Reaktionen studierten wir in kleinen Reagenzgläsern aus Quarzglas, oben mit einem Normalschliff und seitwärts mit einem angeschmolzenen Röhrchen. In den Normalschliff paßte ein kleiner Heber, aus dem eingesogenes, flüssiges BrF_5 in die Gläser in passender Menge getropft wurde. Die zu untersuchenden festen und flüssigen Stoffe hatten wir in die Gläser vorher eingebracht; die gasförmigen wurden durchgeleitet. Die Röhrchen waren gegen Luftfeuchtigkeit durch einen Ansatz, gefüllt mit gekörntem KF , geschützt, der zur Ableitung und Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte diente.

Das Ergebnis der in diesen Gläschen verfolgten, durchweg sehr lebhaften Reaktionen bringen wir nachstehend in Tabelle 2. Den Reaktionen des BrF_5 mit Wasser und mit Brom widmen wir einen besonderen Absatz.

Tabelle 2
Die Reaktionen des BrF_5

Umgesetzter Stoff	Beginn der Reaktion	Reaktionsform
Na	dunkle Rotglut	helle Lichtentwicklung
Cu, Ag	dunkle Rotglut	Erglühen
Au ¹⁾	schwaches Erwärmen	Braunfärbung, (Au^{+++})
Mg	Reaktion auch beim starken Glühen ausgeblieben infolge Bildung einer Schutzschicht von MgF_2	
Ca	wie bei Na	

¹⁾ Blattgold wird beim Stehenlassen in flüssigem BrF_5 bei Zimmertemperatur innerhalb 5 Tagen unter Bildung eines braunen Bodensatzes vollständig, wohl zu AuF_3 , umgesetzt.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Umgesetzter Stoff	Beginn der Reaktion	Reaktionsform
Ba, Zn	sofort	helle Lichtentwicklung
Cd	dunkle Rotglut	Erglühen
Hg	sofort	bedeckt sich mit brauner Haut; mit siedendem Hg bildet sich weißes Bromid u. gelbes Fluorid
Bpulv.	sofort	Feuer mit Flamme
Alpulv.	schwaches Erwärmen	starke Lichtentwicklung
Camorph	sofort	Feuer mit Flamme
Lipulv.	sofort	Feuer mit Flamme
Tipulv.	dunkle Rotglut	Erglühen
Sn	nach dem Schmelzen	Feuer mit Flamme
Pb	300°	Erglühen
Prot	sofort	Feuer mit Flamme
As, Sb	sofort	Feuer mit Flamme
Bi	schwaches Erwärmen	Erglühen
Cr	dunkle Rotglut	Erglühen
Mo, W	sofort	Erglühen, Nebel
Spulv.	sofort	Verpuffen
Se, Te	sofort	Feuer mit Flamme
Mn	schwaches Erwärmen	Erglühen
Cl ₂ ¹⁾	nach Annäherung einer Flamme	Verpuffen.
Br ₂	Bildung von BrF ₃ beim Erhitzen der Mischung im Cu-Rohr bei 250°. Weiteres am Ende dieses Abschnitts	
J	sofort	Zischen (Bildung von JF ₅)
Fe ₂ pulv., Co ₂ pulv.	sofort	Erglühen
Nipulv.	schwaches Erwärmen	Erglühen
Rhpulv.	schwaches Erwärmen	Erglühen
Pt-Folie ²⁾	dunkle Rotglut	Erglühen
Jr ₂ pulv. ³⁾	sofort od. nach geringer Wärmezufuhr	Feuer mit Flamme, Nebel
WO ₃ , MoO ₃ , CrO ₃	} sofort	Zischen, Erwärmung
P ₂ O ₅ , J ₂ O ₅ , As ₂ O ₅ , B ₂ O ₃ , CaO, MgO		
SiO ₂ (Kieselgur)	mäßiges Erwärmen	Feuer mit Flamme
Glas ⁴⁾	mäßiges Erwärmen	Verätzung
Glaswolle	sofort	Feuer mit Flamme
H ₂ O	Näheres am Ende dieses	Abschnittes
NaOH (fest), pulv.	sofort	Erwärmung, Aufblähen
NaClpulv.	sofort	Erwärmung, Entwicklung v. Cl ₂
KBrpulv.	sofort	Erwärmung, Bromentwicklung
KJpulv.	sofort	Feuer mit Flamme
NH ₄ Cl	sofort	Feuer mit Flamme
NaNO ₂	sofort	Schäumen, Entw. braun. Dämpfe
KNO ₃	sofort	langsame Gasentwicklung

¹⁾ Beim Erwärmen eines BrF₅-Cl₂-Gemisches im Kupferapparat auf 300° entsteht BrF₃, vermutlich nach $\text{BrF}_5 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{BrF}_3 + 2\text{ClF}$. Aus technischen Gründen konnte das ClF nicht nachgewiesen werden.

²⁾ Nach 8wöchigem Stehen in flüssigem BrF₃ bei gewöhnlicher Temperatur war nur ein Skelett verblieben.

³⁾ Jr-Pulver löst sich in flüssigem BrF₅ bei Zimmertemperatur allmählich auf; die Lösung ist braun gefärbt.

⁴⁾ Bei gewöhnlicher Temperatur wird trockenes Glas langsam angegriffen, Quarzglas praktisch gar nicht.

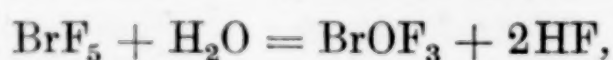
Tabelle 2 (Fortsetzung)

Umgesetzter Stoff	Beginn der Reaktion	Reaktionsform
Konz. H_2SO_4	sofort	Verpuffen, Erwärmung
Konz. HNO_3	sofort	Gasentwicklung
$\text{H}_2\text{S}^{1)}$	sofort	Flamme
NH_3	sofort	Flamme
SO_2	nach Zündung mit Flamme	Verpuffen
H_2	nach Zündung mit Flamme	heftige Explosion
CH_4	nach Zündung mit Flamme	heftige Explosion
CO	nach Zündung mit Flamme	das Gemisch brennt ruhig mit gelber Flamme
CH_3COOH	sofort	Feuer mit Flamme
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	sofort	Explosion
$\text{C}_6\text{H}_6^{2)}$	sofort	Explosion
Kork, Picein, Watte	sofort	Entzündung.
Papier, Gewebe		
Fett	sofort	Zischen, bisweilen Entflammung
Gummi	sofort	Zischen, Gummi wird brüchig

Die Reaktionen des BrF_5 mit Wasser und mit Brom

a) BrF_5 mit H_2O : Läßt man wenig BrF_5 in H_2O tropfen, so findet unter Entwicklung bromhaltiger Dämpfe und Erwärmung eine heftige, bisweilen explosionsartige Reaktion statt.

Bringt man wenig H_2O mit flüssigem BrF_5 zusammen, am besten durch Einleiten eines feuchten Stickstoffstroms, so färbt sich das BrF_5 zuerst gelblich, dann orange, schließlich tiefrot. Wir vermuteten zunächst die Entstehung eines Oxyfluorids, etwa nach



konnten jedoch zeigen, daß der gesamte Sauerstoff des umgesetzten Wassers als solcher entbunden wird, indem wir das entweichende Gas zunächst durch Ausfrieren von Br_2 , BrF_5 und HF befreiten, dann über eine bekannte Menge glühenden Kupfers leiteten und das gebildete CuO wogen.³⁾ Dementsprechend enthielt auch die rote Flüssigkeit keine wesentliche Menge Sauerstoff, wohl aber wahrscheinlich ein niedrigeres Bromfluorid als das BrF_3 .

Wir unterwarfen die rote Flüssigkeit der Destillation in der in Fig. 2 gezeichneten Kolonne, deren Kugeln wir auf 0° hielten. Kurz bevor die bei der

¹⁾ Gasförmiges BrF_5 reagiert mit H_2S unter S-Abscheidung.

²⁾ Sind beide Stoffe in Dampfform, so reagieren sie ruhig mit Flamme.

³⁾ Im Gegensatz hierzu entsteht aus JF_7 und WO_3 (bzw. MoO_3 , H_2O usw.) anscheinend ein Oxyfluorid.

Fraktionierung des reinen BrF_5 beobachteten Temperatur- und Druckverhältnisse eingetreten waren, ging ein wieder tiefrot gefärbtes Destillat über, während BrF_5 zurückblieb, das rückstandslos als solches verdampfte, also kein BrF_3 enthielt. Das Destillat bildete beim Abkühlen 2 Schichten, eine schwerere, tiefrote und eine leichtere, schwach rote. Die obere Schicht bestand aus BrF_5 mit ein wenig Brom. Die untere Schicht enthielt 93,5% Br und 6,5% F, d. h. sie bestand aus Brom, das durch ein Bromfluorid verunreinigt war.

Bei einem anderen Versuch haben wir die rote Flüssigkeit besonders langsam in die auf -50° gekühlte Kolonne hineindestilliert und in den Kugeln des Aufsatzes das Wachsen roter rhombischer Kristalle beobachtet; zugleich sammelte sich am Grund eine schwach rot gefärbte Flüssigkeit, die im wesentlichen aus BrF_5 bestand. Durch Abschmelzen des unteren Teils der Kolonne haben wir die Kristalle isoliert. Ihre Schmelztemperatur lag einige Grade unterhalb der des Broms (-7°C); nach dem Schmelzen und Verdampfen lieferten sie ein schwachbraun gefärbtes Gas. Die Analyse des Gases ergab in 0,1858 g Substanz 0,1258 g Br und 0,0600 g F. Das Atomverhältnis ist mit $\text{F}:\text{Br} = 2,00$ vielleicht nur zufällig ganzzahlig. Dieser Zufall aber veranlaßte den folgenden Versuch:

b) BrF_5 mit Br_2 : Wir fraktionierten eine Mischung von $0,4 \text{ cm}^3$ Brom und 3 cm^3 BrF_5 sofort nach dem Zusammengeben. Sie lieferte einen roten Vorlauf, während etwa die Hälfte des BrF_5 als farblose Flüssigkeit zurückblieb. Hierbei ging das Brom merkwürdigerweise mit den ersten Anteilen des BrF_5 über, obwohl seine Siedetemperatur 19° höher liegt, als die des Fluorids. Dieses Verhalten sprach für die Möglichkeit der Bildung einer neuen, leichter flüchtigen Br-F-Verbindung.

Um uns über den Umfang der Reaktion zu unterrichten, haben wir die bei der Destillation zuerst übergehenden Anteile in einem Dichtekolben aufgefangen und analysiert: $42,74 \text{ cm}^3$ (0° , 760 mm), entsprechend 1,908 Millimole Gas, wogen 0,3023 g; die Molekulargröße betrug somit 158,5. Schon dieser Wert zeigte, daß neben Brom ($D = 159,8$) und BrF_5 ($D = 174,9$) ein leichteres Gas vorhanden sein mußte. Bei der Analyse fanden wir 0,1858 g Br = 2,325 mg-

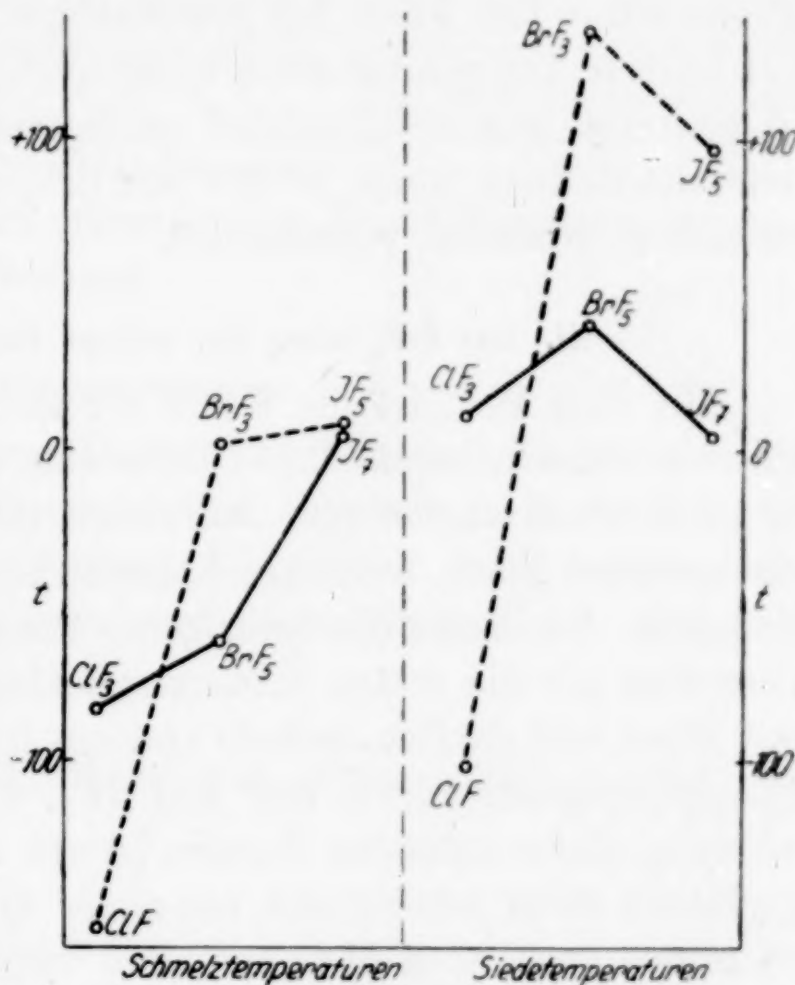


Fig. 4

Atome Br und 0,1165 g F = 6,130 mg-Atome F. Da die Anzahl der Bromatome die Zahl der Gasmoleküle übertraf, mußte ein Teil des Broms als solches vorhanden sein, und zwar $(2,325 - 1,908) = 0,417$ Millimole Br_2 . In den verbleibenden 1,491 Millimolen Gas war das Atomverhältnis $\text{F} : \text{Br} = 6,13 : 1,491 = 4,11$. Es enthielt neben BrF_5 also auch noch ein niedrigeres Bromfluorid, und zwar z. B. 0,331 Millimole BrF neben 1,160 Millimolen BrF_5 (entsprechend $9,34 \text{ cm}^3$ Brom, $7,42 \text{ cm}^3$ BrF und $25,98 \text{ cm}^3$ BrF_5).

Die angenommene Bildung eines niederen Bromfluorids aus BrF_5 und Br_2 bedarf natürlich noch weiterer Beweise, um so mehr als das Brom selbst mit Fluor bei gewöhnlicher Temperatur und mit BrF_5 bei höherer Temperatur BrF_3 bildet (vgl. Tabelle 2). Bei niedrigerer Temperatur und entsprechend geringerer Reaktionsgeschwindigkeit wäre die Bildung von z. B. BrF aus BrF_5 und Br_2 als eines Zwischenproduktes trotzdem verständlich.

III. Das BrF_5 neben den anderen Fluoriden der Halogene

Mit dem BrF_5 ist die Reihe der an Fluor gesättigten Halogenfluoride abgeschlossen. Ihre Glieder sind ClF_3 , BrF_5 , JF_7 . Es liegen keine Beobachtungen vor, daß neben ihnen, im Gleichgewicht mit elementarem Fluor, merkbare Konzentrationen noch höherer Fluoride bestehen. Die Reihe der niedrigeren Fluoride ist ClF , BrF_3 , JF_5 ; sie entstehen als die ersten faßbaren Reaktionsprodukte der Halogene mit Fluor und dürften deshalb anderen möglichen Formen niederer Fluoride gegenüber, wie BrF und JF_3 , die stabileren sein. Die Gewinnung dieser untersten Formen ist uns von BrF_3 und JF_5 aus nicht geglückt; dafür scheint sich ein neuer Weg vom BrF_5 und JF_7 aus zu öffnen (vgl. oben II f) und muß versucht werden.

Was die Beziehungen der Halogene untereinander anlangt, so ist vor allem die Betätigung ungerader Valenzzahlen für das jeweils positivere Element kennzeichnend; das Fluor bleibt als das negativste Element stets einwertig. Maßgebend erscheint in dieser Beziehung die relative Stellung der Elemente im periodischen System. Ob man das Chlor im ClF oder den O im OF_2 daneben als stark polarisiertes Atom oder als positiveren Molekülbestandteil oder gar als Kation bezeichnen will, ist unseres Erachtens Geschmacksache. Falsch ist es der offiziellen Nomenklatur gegenüber aber jedenfalls, von einem Fluorchlorid oder Fluoroxyd zu reden; denn dieser Nomenklatur zufolge gehört der negativere Bestandteil einer Verbindung an das Ende des Namens.

Die Eigenschaften der Halogenfluoride sind nur zum Teil regelmäßig abgestuft. Hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit sind unter

den höheren wie unter den niedrigeren Fluoriden wesentliche Unterschiede nicht festzustellen; soweit solche erkennbar sind, werden sie durch die Verschiedenheiten der Schmelz- und Siedetemperaturen und der Molekularvolumina veranlaßt (vgl. bezüglich dieser Unterschiede Fig. 4 und 5). Regelmäßig erhöht sind nur die TROUTON'schen Konstanten vom ClF_3 zum BrF_5 und JF_7 ; die Abstufung läßt vermuten, daß die Assoziation ihrer Moleküle in der flüssigen Form vom ClF_3 zum BrF_5 und zum JF_7 zunimmt.

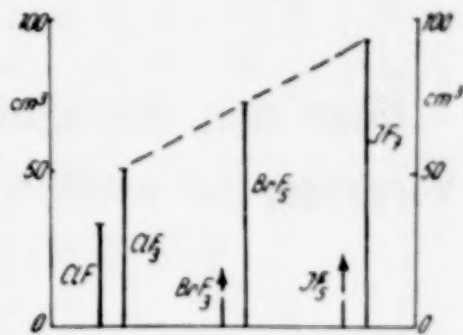


Fig. 5 Molekularvolumina am Siedepunkt

Den Folgerungen, welche sich aus einer Diskussion der Eigenschaften unserer neuen Fluoride ergeben, werden wir eine besondere Arbeit widmen.

Zusammenfassung

Es werden Verfahren zur Darstellung von BrF_5 in Abschnitt I und die physikalischen und chemischen Eigenschaften des BrF_5 in Abschnitt II beschrieben. Abschnitt III enthält einen kurzen Vergleich der Bildungsbedingungen und Eigenschaften der Halogenfluoride.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für ihre Unterstützung.

Breslau, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. August 1931.

Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen. VII. Vorgänge, bei welchen Rhodanverbindungen des Bleis entstehen

Von Z. KARAOGLANOV und B. SAGORTSCHEV

I. Das Bleihydratsulfocyanid

1. Ausgehend von den Ergebnissen unserer Untersuchungen über die gegenseitige Einwirkung zwischen Bleiacetat und $\text{KCl}^1)$ oder $\text{KBr}^2)$, haben wir unternommen: 1. den Mechanismus des Vorgangs zu verfolgen, welcher sich zwischen Lösungen von $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und KCNS abspielt und 2. die Eigenschaften des $\text{Pb}(\text{OH})\text{CNS}$ näher zu untersuchen. Für diesen Zweck wurden chemisch reine Präparate von $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, KCNS usw. angewandt. Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt. Zu einem bestimmten Volumen der Fällungslösung setzten wir ein bestimmtes Volumen von dem Fällungsmittel hinzu; alsdann ließen wir die Mischung über Nacht stehen, filtrierten, wuschen den Niederschlag mit kaltem Wasser sorgfältig aus, trockneten bei $50\text{--}60^\circ$ und analysierten. — Die Menge des Bleis bestimmten wir als $\text{PbCrO}_4^3)$ und die Menge des Rhodans als $\text{AgCNS}^4)$. Die für diesen Zweck gewogenen Proben wurden in Wasser unter geringem Zusatz von HNO_3 und gelindem Erwärmen gelöst.

In Tabelle 1 sind die Bedingungen angegeben, unter welchen ein Teil von den Präparaten erhalten worden ist. Es sei noch hinzugefügt, daß, mit Ausnahme von Versuch 3, die Fällungen bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt sind. Außerdem enthielt die Fällungslösung bei dem Versuch 6 noch 2,5 g Eisessig.

Bei den meisten Versuchen entstand der Niederschlag nicht gleich, sondern einige Minuten oder Stunden nach dem Zusammenbringen der Lösungen. Alle Niederschläge waren kristallinisch. Diejenigen, welche sehr langsam auskristallisierten, stellten große farblose Nadeln dar.

¹⁾ Z. KARAOGLANOV u. D. TSCHAWDAROV, Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 273.

²⁾ Z. KARAOGLANOV, Z. anorg. u. allg. Chem. 196 (1931), 384.

³⁾ Z. KARAOGLANOV u. B. SAGORTSCHEV, Z. analyt. Chem. 81 (1930), 275.

⁴⁾ F. P. TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chem. II (1927), 290.

Tabelle 1

Nr.	Fällungslösung					Fällungsmittel			Aus- beute in g
	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in g	KCNS in g	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in g	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ in g	H_2O in cm^3	KCNS in g	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in g	H_2O in cm^3	
1	5,5	—	—	—	400	1,5	—	15	1,0
2	5,5	—	—	—	100	1,5	—	15	1,7
3	5,5	—	—	—	400	1,5	—	15	1,0
4	5,5	—	—	—	55	3,3	—	33	2,4
5	5,5	—	—	—	55	6,6	—	66	3,4
6	5,5	—	—	—	55	1,5	—	15	0,9
7	—	3	—	—	30	—	11	120	3,3
8	—	15	—	—	150	—	55	550	16,5
9	—	—	5	—	50	3,0	—	28	3,1
10	—	—	10	2,5	100	2,8	—	30	1,9
11	—	—	20	10,0	200	5,6	—	56	4,4

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der quantitativen Untersuchung der Präparate angegeben, welche bei den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen dargestellt sind und dieselbe Reihenfolge haben.

Tabelle 2

Nr.	Pb in %	CNS in %	Nr.	Pb in %	CNS in %
1	73,52	20,43	7	73,38	20,55
2	73,24	20,49	8	73,33	20,63
3	73,61	20,47	9	64,19	35,87
4	68,95	26,45	10	72,37	22,76
5	66,39	32,39	11	73,59	20,53
6	64,62	35,89			

Man ersieht aus dieser Tabelle vor allem, daß je nach den Fällungsbedingungen die Präparate nicht gleich zusammengesetzt sind. Berücksichtigt man, daß die Zusammensetzung der Verbindungen

$\text{Pb}(\text{OH})\text{CNS}$ 73,40% Pb; 20,57% CNS

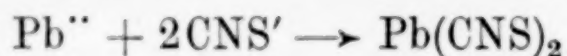
$\text{Pb}(\text{CNS})_2$ 64,08% Pb; 35,92% CNS

ist, so folgt aus den Tabellen 1 und 2:

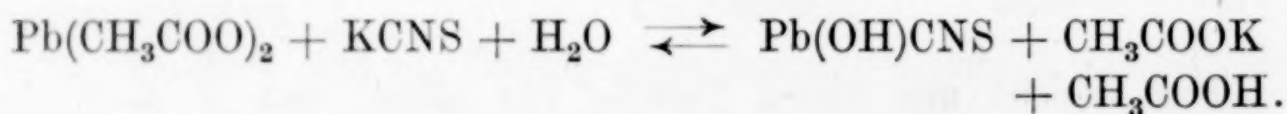
Die Präparate 1, 2 und 3 entsprechen nach ihrer Zusammensetzung der Verbindung $\text{Pb}(\text{OH})\text{CNS}$. Es geht daraus hervor: Wenn das molare Verhältnis $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2:\text{KCNS} = 1:1:1$ ist, so ist das Fällungsprodukt $\text{Pb}(\text{OH})\text{CNS}$, abgesehen davon, daß die Lösungen heiß oder kalt gemischt worden sind und abgesehen von der Verdünnung der Lösungen. — Die Präparate 4 und 5 entsprechen einer Mischung von

Pb(OH)CNS und Pb(CNS) . Das Verhältnis $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2\text{:KCNS}$ ist bei diesen Versuchen 1:2 und 1:4. — Das Präparat 6 unterscheidet sich von den Präparaten 1, 2 und 3 hauptsächlich dadurch, daß der Fällungsvorgang in Gegenwart von CH_3COOH ausgeführt worden ist. Seine Zusammensetzung entspricht der Verbindung Pb(CNS)_2 . — Bei den Präparaten 7 und 8 ist die Fällung in umgekehrter Reihenfolge ausgeführt. Das Verhältnis $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2\text{:KCNS}$ ist hier ebenfalls 1:1:1. Die Zusammensetzung dieser Präparate entspricht der Verbindung Pb(OH)CNS . — Das Präparat 9 ist aus $\text{Pb(NO}_3)_2$ und KCNS dargestellt worden und entspricht der Verbindung Pb(CNS)_2 . — Schließlich sind die Präparate 10 und 11 ebenso aus $\text{Pb(NO}_3)_2$ dargestellt worden, aber der Fällungsvorgang ist in Gegenwart von verschiedenen Mengen von $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ausgeführt worden. Aus den Tabellen 1 und 2 geht hervor, daß, wenn die Menge von $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ verhältnismäßig gering ist, das Präparat einer Mischung von Pb(OH)CNS und Pb(CNS)_2 entspricht und wenn die $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Menge groß ist, stellt das Präparat reines Pb(OH)CNS dar.

Es leuchtet aus diesen Ergebnissen ein, daß die Wechselwirkung zwischen $\text{Pb(CH}_2\text{COO)}_2$ und KCNS nach der Gleichung



verläuft, wenn das Verhältnis $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2\text{/KCNS} < 2$ ist, oder wenn die Konzentration der Wasserstoffionen groß ist. Ist hingegen dasselbe Verhältnis > 1 und die Konzentration von H' gering, so verläuft der Vorgang nach der Gleichung:



Auf dieselbe Weise verläuft die Reaktion, wenn $\text{Pb(NO}_3)_2$, in Gegenwart von viel $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, mit KCNS gefällt wird.

2. Wir haben noch die folgenden Präparate dargestellt und untersucht:

Präparat Nr. 12. Es wurden 12 g reines Pb(CNS)_2 mit 100 cm³ von einer 5%- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung gemischt und gekocht. Alsdann ließen wir unter beständigem Rühren erkalten, ließen über Nacht stehen, filtrierten usw. Ausbeute 6,1 g.

Präparat Nr. 13. Es wurden 20 g Pb(CNS)_2 mit 100 cm³ von einer 20%- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung gemischt und weiter, wie oben, verfahren. Ausbeute 4,1 g.

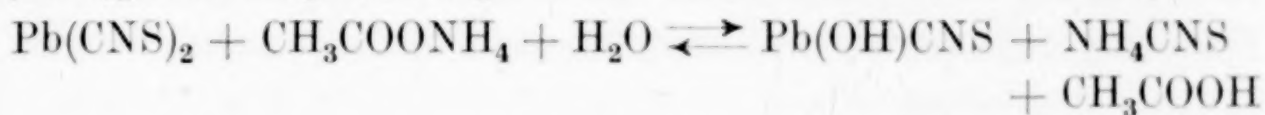
Die quantitative Untersuchung dieser Präparate ergab die Resultate:

Nr. 12. Pb: 67,88%; CNS: 30,14%.

Nr. 13. Pb: 73,54%; CNS: 20,78%.

Es folgt aus diesen Angaben, daß das Präparat Nr. 12 eine Mischung von Pb(OH)CNS und Pb(CNS)_2 ist und das Präparat Nr. 13 fast reines Pb(OH)CNS darstellt. Es verdient noch darauf hingewiesen zu werden, daß die Ausbeuten in den beiden Fällen gering sind. Das zeigt, daß die größte Bleisalzmenge sich in der Lösung befindet.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß beim Kochen von Pb(CNS)_2 mit $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ die Reaktion nach der Gleichung

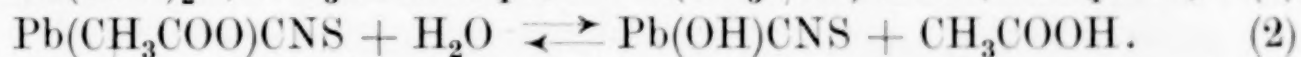
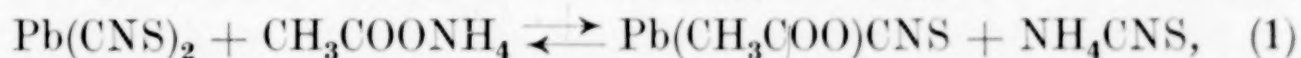


verläuft. Um die Rolle des Wassers und des $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ festzustellen, haben wir 10 g reines Pb(CNS)_2 etwa 1 Stunde mit Wasser gekocht; alsdann untersuchten wir ebenso den ungelösten Rückstand (Präparat Nr. 14) wie die Kristalle, die nach dem Erkalten des heißen Filtrats auskristallisierten (Präparat Nr. 15). Die Analyse ergab folgende Resultate:

Nr. 14. Pb: 64,15%; CNS: 35,83%.

Nr. 15. Pb: 64,23%; CNS: 35,84%.

Es folgt daraus, daß beim Kochen mit Wasser das Pb(CNS)_2 keine bedeutende Veränderung erleidet. Hiervon ausgehend kommt man zum Schluß, daß die Wechselwirkung zwischen Pb(CNS)_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ und H_2O nach den folgenden Gleichungen erfolgt:



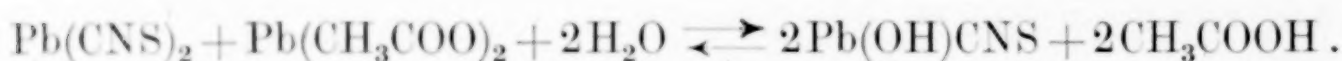
Zugunsten dieser Schlußfolgerung sprechen auch andere Tatsachen aus der vorliegenden Arbeit und ebenfalls Tatsachen, welche durch unsere früheren Untersuchungen über die Verbindungen von dem Typus Pb(OH)X festgestellt wurden (l. c.).

3. Mikroskopische Beobachtungen zeigten, daß die Gestalt der Kristalle, welche unter günstigen Bedingungen zur Entstehung der Verbindung Pb(OH)CNS erhalten werden, veränderlich ist und davon abhängt, ob die Kristalle gleich nach ihrer Entstehung oder nach bestimmten Zeitintervallen beobachtet werden, oder ob die Fällung bei gewöhnlicher oder bei hoher Temperatur erfolgt. Es zeigte sich hierbei, daß bei günstigen Bedingungen zur Bildung von Pb(OH)CNS die Gestalt der Kristalle gleich nach ihrer Entstehung ähnlich der

Gestalt der Kristalle von $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ ist. Das hat uns veranlaßt, noch das folgende Präparat darzustellen und zu untersuchen.

Präparat Nr. 16. Zu 15 cm^3 einer 10%-KCNS-Lösung setzten wir 150 cm^3 von einer 10%-Bleiacetatlösung hinzu. Bald darauf filtrierten wir den kleinen Niederschlag und analysierten nach dem Auswaschen und Trocknen. Es wurden gefunden 73,04% Pb und 20,98% CNS. Es folgt daraus, daß der Niederschlag aus $\text{Pb}(\text{OH})\text{CNS}$ besteht, welches wahrscheinlich mit $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ verunreinigt ist. Im Zusammenhang hiermit stehen noch die folgenden Tatsachen: Qualitative Versuche zeigten uns, wenn zu einer $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ - oder CH_3COONa -Lösung $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ zugesetzt und die Mischung erwärmt wird, so löst sich das $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ auf und beim Erkalten der Lösung scheiden sich Kristalle ab, welche die typischen Formen von $\text{Pb}(\text{OH})\text{CNS}$ besitzen.

Diese Tatsachen führen zu dem Schluß, daß bei dem Umsatz zwischen $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und KCNS zunächst $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ entsteht, das, wenn die Bedingungen günstig sind, in $\text{Pb}(\text{OH})\text{CNS}$ umgewandelt wird. Z. B.:



4. Einige Eigenschaften des Bleihydratrhodanids.¹⁾ Das reine $\text{Pb}(\text{OH})\text{CNS}$ ist eine weiße kristallinische Substanz. Es löst sich schwer in Wasser, leicht aber in HNO_3 , CH_3COOH , in Lösungen von $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ usw. Bei gewöhnlicher Temperatur und bei 50–60° ist es beständig. Bei stärkerem Erhitzen findet Gasabscheidung statt und es entsteht ein schwarzer Rückstand (PbS). Bei direktem Sonnenlicht wird es langsam schwarz. Unter denselben Bedingungen verändert sich das $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ fast nicht.

Die Löslichkeit von $\text{Pb}(\text{OH})\text{CNS}$ in reinem, CO_2 -freiem Wasser wurde in einigen Versuchen bestimmt, indem die Sättigung entweder kalt oder heiß erreicht wurde. Es hat sich gezeigt, daß ebenso wie beim Bleihydratbromid und Bleihydratchlorid, die Angaben für die Löslichkeit von Bleihydratrhodanid sehr viel davon abhängen, ob man sie nach der Pb-Menge oder nach der CNS-Menge in der gesättigten Lösung bestimmt. Das ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

¹⁾ Siehe darüber noch: J. LIEBIG, Pogg. Ann. **25** (1832), 546; R. D. HALL, Journ. Amer. chem. Soc. **24** (1904), 429; D. STRÖMHOLM, Z. anorg. Chem. **38** (1904), 429.

1 Liter gesättigte Lösung enthält Pb(OH)CNS

Temp. in °C	Nach der in g	Pb-Menge in Millimol	Nach der in g	CNS-Menge in Millimol
18	0,1026	0,363	0,2007	0,71
23	0,1843	0,653	0,3600	1,12

Wir haben auch die Löslichkeit von $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ in Wasser bestimmt. Für diesen Zweck wurde reines $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ angewandt. Die Bestimmungen wurden auf dieselbe Weise wie beim $\text{Pb}(\text{OH})\text{CNS}$ ausgeführt. In der gesättigten Lösung wurden Pb^{++} - und CNS' -Ionen bestimmt. Es ergab sich, daß 1 Liter gesättigte Lösung bei 25° 5,3470 g oder 16,55 mMol $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ enthält. — Die Löslichkeit von $\text{Pb}(\text{OH})\text{CNS}$ in Wasser ist also (nach den Bleiangaben) etwa 25mal kleiner als diejenige von $\text{Pb}(\text{CNS})_2$.

Zur Feststellung, ob das $\text{Pb}(\text{OH})\text{CNS}$ hydrolysiert wird, haben wir einen Teil von dem Präparat Nr. 8 (vgl. Tabelle 2) lange Zeit mit Wasser gekocht und alsdann die feste Phase isoliert und untersucht. Es wurden folgende Resultate gefunden:

Vor dem Kochen: 73,33% Pb und 20,62% CNS.
Nach dem Kochen: 73,46% Pb und 20,57% CNS.

Diese Ergebnisse können in dem Sinne gedeutet werden, daß das $\text{Pb}(\text{OH})\text{CNS}$ beim Kochen mit Wasser teilweise hydrolysiert wird. Diese Annahme stimmt mit der Tatsache überein, daß die Resultate für die Löslichkeit von $\text{Pb}(\text{OH})\text{CNS}$ nach den Angaben für CNS-Mengen ungefähr zweimal höher sind, als diejenige nach den Pb-Angaben.

5. Im Vergleich mit den Ergebnissen unserer Untersuchungen über die Verbindungen $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ und $\text{Pb}(\text{OH})\text{Br}$ zeigen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, daß die Vorgänge, denen zufolge die Verbindungen von dem Typus $\text{Pb}(\text{OH})\text{X}$ entstehen, viel Gemeinsames besitzen. Soweit Unterschiede zwischen diesen Vorgängen vorhanden sind, bestehen sie darin, daß während zur Entstehung von $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ und von $\text{Pb}(\text{OH})\text{Br}$ das Verhältnis $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2:\text{MX}$ und die Konzentration der H' -Ionen keine große Rolle spielen, zur Bildung der Verbindung $\text{Pb}(\text{OH})\text{CNS}$ dieselben Faktoren von größerer Bedeutung sind. Der Grund dafür ist wahrscheinlich der, daß die Unterschiede zwischen der Löslichkeit der Verbindungen von den Typen $\text{Pb}(\text{OH})\text{X}$ und PbX_2 beträchtlich größer für die Chlor- und Bromverbindungen des Bleis sind, als für ihre Rhodanverbindungen.

II. Fällung von H_2SO_4 mit $\text{Pb}(\text{CNS})_2$

Unsere Untersuchungen über den Mechanismus von Fällungsvorgängen haben gezeigt, daß die Ausführung von sekundären

Fällungsvorgängen mit dem Grade der elektrolytischen Dissoziation in Zusammenhang steht. Es wurde andererseits gefunden, daß zwischen der Löslichkeit der Metallhalogenide, welche sich an den Fällungsvorgängen beteiligen, und den sekundären Fällungsvorgängen ebenfalls eine Abhängigkeit besteht.¹⁾ Von diesem Standpunkt aus war es von Interesse zu untersuchen, wie der Fällungsvorgang verlaufen wird, wenn H_2SO_4 mit $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ gefällt wird. Denn die Löslichkeit von $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ ist erheblich geringer als die Löslichkeit von PbCl_2 und von PbBr_2 . Andererseits ist, nach Angaben von W. BÖTTGER²⁾, die Konzentration der Kationen von dem Typus PbX^+ in der gesättigten Lösung von $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ geringer, als in den Lösungen von PbCl_2 und PbBr_2 . Wenn man also Fällungsvorgänge untersucht, die unter der Beteiligung von $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ verlaufen und die erhaltenen Resultate mit denjenigen vergleicht, welche unter der Beteiligung von PbCl_2 und PbBr_2 verlaufen, so könnte man Ergebnisse erwarten, welche zur Entscheidung der Frage beitragen würden, ob die Löslichkeit oder der Ionisationsgrad der Metallhalogenide die sekundären Fällungsvorgänge bedingt. — Für diese Versuche haben wir folgende Lösungen benutzt:

1. H_2SO_4 -Lösung. 39 cm³ entsprechen 1 g PbSO_4 .
2. $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ -Lösung. 226,6 cm³ entsprechen 1 g PbSO_4 .
3. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung. 106,2 cm³ entsprechen 1 g PbSO_4 .
4. KCNS-Lösung I. 100 cm³ enthalten 0,8980 g KCNS.
5. KCNS-Lösung II. 100 cm³ enthalten 1,8380 g KCNS.

Die Untersuchungen wurden entweder so ausgeführt, daß die Konzentration der CNS'-Ionen in der Lösung bestimmt wurde und daraus die Zusammensetzung des Niederschlags berechnet (vgl. Näheres über dieses Verfahren in unserem III. bis VI. Beitrage) oder der Niederschlag wurde sorgfältig ausgewaschen und in ihm die CNS-Menge bestimmt (vgl. Näheres in unserem II. Beitrag). In beiden Fällen bestimmten wir das CNS gewichtsanalytisch als AgCNS . Für diesen Zweck wurden die Niederschläge durch Kochen mit konzentrierter Na_2CO_3 -Lösung aufgeschlossen, filtriert, mit Na_2CO_3 -haltigem Wasser ausgewaschen, das Filtrat schwach mit HNO_3 angesäuert, das CNS' als AgCNS gefällt usw.

¹⁾ Z. KARAOGLANOV u. B. SAGORTSCHEV, Z. anorg. u. allg. Chem. 198 (1931), 352.

²⁾ W. BÖTTGER, Z. phys. Chem. 46 (1903), 602. Vgl. auch PICK u. AHRENS, ABEGG's Handbuch der anorg. Chem. III B, 2. Abt. (1909), 673.

Die Fällungen sind rasch und bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt worden. Nach der Fällung wurden die Proben ganz ruhig stehen gelassen. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden alle Versuche unter möglichst gleichen Bedingungen ausgeführt.

1. Bei dieser Reihe enthielten die einzelnen Versuche $39 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 41 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, gefällt mit $300 \text{ cm}^3 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$. Die Konzentration von CNS'-Ionen in der Lösung wurde in 50 cm^3 Filtrat bestimmt und daraus und aus einem blinden Versuch die Zusammensetzung des Niederschlags berechnet. Diese Versuche ergaben:

Filtrierte nach:	3 Min.	30 Min.	24 Std.
1 g PbSO_4 enthält:	0,0068	0,0061	0,0050 g AgCNS

In dieser und ebenso in den folgenden Tabellen bedeuten die Zahlen der letzten Reihe die CNS-Menge — als AgCNS —, welche 1 g PbSO_4 enthält. Man ersieht aus dieser Tabelle, daß der Niederschlag, welcher bei der Wechselwirkung zwischen H_2SO_4 und $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ entsteht, verhältnismäßig wenig CNS enthält, dessen Menge mit der Zeit langsam abnimmt.

2. Bei diesen Versuchen wurde die Fällung in Gegenwart von KCNS ausgeführt. Die einzelnen Proben enthielten:

$19,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 20,5 \text{ cm}^3 \text{ KCNS}$ (I), gefällt mit $50 \text{ cm}^3 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$. Übrigens sind die Versuche auf dieselbe Weise ausgeführt, wie diejenigen von der ersten Reihe. Sie ergaben die Resultate:

Filtrierte nach:	3 Min.	30 Min.	24 Std.
1 g PbSO_4 enthält:	0,0128	0,0120	0,0108 g AgCNS

Im Vergleich mit der ersten Versuchsreihe zeigen diese Resultate, daß der Niederschlag mehr CNS enthält, wenn die Fällung in Gegenwart von KCNS erfolgt.

3. Bei diesen Versuchen wurde H_2SO_4 , in Gegenwart von KCNS, mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ gefällt. Hier hatten die einzelnen Proben die Zusammensetzung:

$39 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 42 \text{ cm}^3 \text{ KCNS}$ (II), gefällt mit $140 \text{ cm}^3 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$. Diese Versuche ergaben folgende Resultate:

Filtrierte nach:	3 Min.	30 Min.	24 Std.
1 g PbSO_4 enthält:	0,0102	0,0080	0,0080 g AgCNS

Diese Ergebnisse zeigen, daß bei den Versuchsbedingungen dieser Reihe der Niederschlag ebenfalls CNS-haltig ist.

4. Diese Versuche unterscheiden sich von der ersten Versuchsreihe nur dadurch, daß die CNS-Menge in den Niederschlägen selbst bestimmt worden ist.

Filtrierte nach:	3 Min.	30 Min.	24 Std.
1 g PbSO_4 enthält:	0,0077	0,0071	0,0064 g AgCNS

* Es folgt aus diesen Resultaten, daß der Niederschlag ebenfalls CNS-haltig ist und daß seine Menge mit der Zeit langsam abnimmt.

Die Untersuchungen über die Fällung von H_2SO_4 mit $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ haben also gezeigt, daß der Niederschlag CNS-haltig ist und daß der Vorgang in großen Zügen auf dieselbe Weise verläuft, wie die Vorgänge bei der gegenseitigen Einwirkung zwischen H_2SO_4 einerseits und PbCl_2 oder PbBr_2 andererseits. Im Vergleich mit der Menge des Chlors oder des Broms von den Versuchen, bei welchen die Fällungen mit PbCl_2 oder PbBr_2 ausgeführt worden sind¹⁾, ist die CNS-Menge im Niederschlage von Bleisulfat erheblich geringer. Es folgt daraus, daß beim Füllen mit $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ die sekundären Vorgänge in geringerem Maße verlaufen. Berücksichtigt man außerdem noch die Angaben für die Löslichkeiten von PbX_2 bei 25°

PbCl_2 38,9; PbBr_2 26,46 und $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ 16,55 mMol

und die Angaben von W. BÖTTGER (l. c.) für die Ionenzusammensetzungen der bei 20° gesättigten Lösungen von

PbCl_2 :	16,8	Pb^{++}	10,9	PbCl^+	44,4	Cl^-	1,27	PbCl_2
PbBr_2 :	10,6	Pb^{++}	11,0	PbBr^+	32,2	Br^-	1,14	PbBr_2
$\text{Pb}(\text{CNS})_2$:	8,58	Pb^{++}	4,6	PbCNS^+	21,9	CNS^-	0,62	$\text{Pb}(\text{CNS})_2$

so gelangt man zum Schluß, daß der Grad der Ausführung von sekundären Vorgängen von dem Ionisationsgrad bzw. von der Konzentration der Kationen von dem Typus PbX^+ , bedingt wird. Mit dieser Schlußfolgerung stimmt auch die Tatsache überein, daß beim Füllen mit PbBr_2 die sekundären Vorgänge in bedeutenderem Maße verlaufen als beim Füllen mit PbCl_2 .

III. Fällung von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mit $\text{Pb}(\text{CNS})_2$

Mit diesen Versuchen versuchten wir festzustellen, ob zwischen PbC_2O_4 und $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ ein solcher Umsatz erfolgt, wie zwischen PbC_2O_4 und PbCl_2 oder PbBr_2 .²⁾ Für diesen Zweck haben wir folgende Lösungen benutzt:

1. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung. 47,34 cm³ entsprechen 1 g PbC_2O_4 .
2. $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ -Lösung. 246,4 cm³ entsprechen 1 g PbC_2O_4 .
3. $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ -Lösung. 110,6 cm³ entsprechen 1 g PbC_2O_4 .
4. KCNS-Lösung. 100 cm³ enthalten 9,2632 g KCNS.

¹⁾ Z. KARAOGLANOV, Z. anorg. u. allg. Chem. **195** (1931), 113; Z. KARAOGLANOV u. B. SAGORTSCHEV, Z. anorg. u. allg. Chem. **198** (1931), 352.

²⁾ Z. KARAOGLANOV u. B. SAGORTSCHEV, Z. anorg. u. allg. Chem. **199** (1931), 7.

Die Untersuchungen wurden auf dieselbe Weise ausgeführt, wie die Versuchsreihen 1—3 des vorangehenden Abschnitts, d. h. die Zusammensetzung des Niederschlags wurde aus der Konzentration der CNS-Ionen in der überstehenden Lösung berechnet.

1. Diese Versuche wurden folgendermaßen angestellt:

$23 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8,3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, gefällt mit $248 \text{ cm}^3 \text{ Pb}(\text{CNS})_2$.

Die Menge des $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ entspricht hier also $0,5 \text{ g PbC}_2\text{O}_4$. Das Verhältnis $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4:\text{Pb}(\text{CNS})_2 = 1:2$.

Filtrierte nach:	3 Min.	2 Stdn.	24 Stdn.	168 Stdn.
AgCNS in g:	0,2032	0,2021	0,2025	0,2030

In der zweiten Reihe dieser Tabelle sind die AgCNS-Mengen angegeben, welche von 50 cm^3 Filtrat erhalten worden sind. Berücksichtigt man, daß das Resultat des blinden Versuchs $0,2025 \text{ g AgCNS}$ ist, so folgt aus den Resultaten der obigen Versuche, daß der Niederschlag von PbC_2O_4 fast kein Rhodan enthält oder daß unter diesen Versuchsbedingungen zwischen PbC_2O_4 und $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ keine Reaktion verläuft.

2. Hier wurden $23,7 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mit $496,3 \text{ cm}^3 \text{ Pb}(\text{CNS})_2$ gefällt. Das Verhältnis $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4:\text{Pb}(\text{CNS})_2$ ist also $1:4$. Diese Versuche ergaben:

Filtrierte nach:	3 Min.	2 Stdn.	24 Stdn.	168 Stdn.
1 g PbC_2O_4 enthält:	0,0010	0,0084	0,0126	0,0314 g AgCNS.

Diese Ergebnisse zeigen, daß bald nach dem Fällen der Niederschlag fast reines PbC_2O_4 ist, aber beim Stehen des Niederschlags in derselben Flüssigkeit, woraus er entsteht, die CNS-Menge in den Niederschlägen mit der Zeit fortwährend zunimmt.

3. Es folgt aus der zweiten Versuchsreihe, wenn günstigere Bedingungen geschaffen werden können, so wird der Umsatz zwischen PbC_2O_4 und $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ in noch größerem Maße erfolgen. Das verfolgten wir mit der dritten Versuchsreihe, bei welcher die folgenden Lösungen angewandt wurden:

$23,7 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6,6 \text{ cm}^3 \text{ KCNS}$, gefällt mit $110,7 \text{ cm}^3 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$

Filtrierte nach:	3 Min.	2 Stdn.	68 Stdn.	168 Stdn.
1 g PbC_2O_4 enthält:	0,0294	0,0604	0,2036	0,3998 g AgCNS.

Im Vergleich mit der zweiten Versuchsreihe zeigen diese Resultate, daß bei den neuen Versuchsbedingungen der CNS-Gehalt der Niederschläge erheblich größer ist.

Bei einem anderen Versuch mit denselben Lösungen haben wir die Mischung 2 Stunden lang geschüttelt und alsdann die Konzen-

tration der Rhodanionen in der Lösung bestimmt. Es ergab sich, daß 1 g PbC_2O_4 0,5934 g AgCNS entspricht. Nimmt man an, daß der Rhodangehalt der Niederschläge von dem Vorgange



herrührt, so findet man, daß die Menge von $\text{PbC}_2\text{O}_4 \cdot \text{Pb}(\text{CNS})_2$ im Niederschlage etwa 53% ist.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen also, daß unter günstigen Bedingungen das PbC_2O_4 mit $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ eine Verbindung eingeht. Wegen der geringen Löslichkeit von $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ in Wasser ist aber das Schaffen von günstigen Bedingungen zur Darstellung der Verbindung $\text{PbC}_2\text{O}_4 \cdot \text{Pb}(\text{CNS})_2$ in reinem Zustande mit Schwierigkeiten verknüpft. Dazu trägt auch der Umstand bei, daß dieser Verbindung, ähnlich wie den Verbindungen $\text{PbC}_2\text{O}_4 \cdot \text{PbCl}_2$ und $\text{PbC}_2\text{O}_4 \cdot \text{PbBr}_2$, in Wasser eine beträchtliche Dissoziationsspannung eigen ist.

Sofia (Bulgarien), Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Oktober 1931.

Zur Frage der Sauerstofflöslichkeit im Eisen

Bemerkungen zu der Arbeit von H. Dünwald und C. Wagner „Thermodynamische Untersuchungen zum System Eisen–Kohlenstoff–Sauerstoff“

VON HANS ESSER.

Mit einer Figur im Text.

Die unter dem letztgenannten Titel¹⁾ kürzlich erschienene Arbeit von H. DÜNWALD und C. WAGNER gibt mir Veranlassung zur Mitteilung einiger im Verlauf von Untersuchungen über das System Eisen–Sauerstoff gemachter Beobachtungen, die hinsichtlich der Größenordnung der von den genannten Autoren ermittelten maximalen Sättigungskonzentration an Sauerstoff für das Temperaturgebiet bis rund 1100°C eine Bestätigung bedeuten können.

Kühlt man eine reine Eisen–Sauerstofflegierung nach beendeter langsamer Erstarrung aus Temperaturgebieten kurz unterhalb der



Fig. 1. Reines Eisen mit 0,057% O₂ aus dem Schmelzfluß langsam abgekühlt, ungeätzt

Soliduslinie verhältnismäßig schnell ab, so erhält man das in Fig. 1 wiedergegebene Gefüge. Bei dem vorliegenden Beispiel²⁾ handelt es sich um die ungeätzte Probe einer Eisen–Sauerstofflegierung³⁾ mit 0,057% O₂ in 200facher Vergrößerung. Die im Schliffbild sichtbaren Sauerstoffeinschlüsse, die wahrscheinlich in der Hauptsache aus FeO bestehen, sind netzförmig angeordnet. Diese Ausbildungsform, die

¹⁾ H. DÜNWALD u. C. WAGNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **199** (1931), 321.

²⁾ Diss. TREINEN, Aachen 1929.

³⁾ Analyse: 0,02% C, Spuren Mn, P, S, 0,02% Si.

leicht zu der irrigen Auffassung führen kann, daß man es mit einem Eutektikum zu tun hat, muß entstanden sein, indem die in der Schmelze beim Übergang flüssig-fest kristallisierenden Eisenkristalle die noch flüssigen FeO-Teilchen an den Kristallgrenzflächen vor sich her geschoben haben. Die Eisenkristallite selbst sind praktisch sauerstofffrei. Man darf aus diesem Befund mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit entnehmen, daß die Löslichkeit von FeO in Eisen innerhalb des Erstarrungsintervalles nicht sehr groß ist.

Eine gleichmäßigere Verteilung der FeO-Einschlüsse wird erreicht, wenn die Legierung möglichst rasch aus dem flüssigen in den festen Zustand gebracht wird. In diesem Falle besteht für die Eisenkristallite nicht die Möglichkeit, die FeO-Teilchen während des Kristallisationsvorganges in die Restschmelze zu verdrängen. Diese verbleiben vielmehr als Fremdkörper in den Eisenkristalliten eingelagert.

Man sieht also, daß es je nach den gewählten Erstarrungsbedingungen möglich ist, eine praktisch vollkommene Entmischung von FeO und Eisen oder eine verhältnismäßig gleichmäßige Verteilung des Sauerstoffs herbeizuführen. Im ersten Falle wird man zu der Annahme einer niedrigeren Sauerstofflöslichkeit geführt als im zweiten.

Wie steht es nun mit der Löslichkeit des festen Eisens für Sauerstoff in dem Temperaturintervall 1500 bis 200° C? Da kurz unterhalb der Soliduslinie die Löslichkeit des Eisens nicht sehr groß sein kann, ist es an und für sich zum mindesten unwahrscheinlich, daß mit sinkender Temperatur die Sauerstofflöslichkeit zunimmt. Der Fall einer rückläufigen Löslichkeitslinie, wie er von H. SCHENCK¹⁾ für das System Eisen-Sauerstoff erörtert wird, scheint unwahrscheinlich.

Eine bewährte Methode zur Festlegung von Löslichkeitslinien in Zustandsdiagrammen ist das Abschreckverfahren. Die zu untersuchende Legierung wird bei verschiedenen Temperaturen längere Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes geglüht und dann schroff abgeschreckt. Die nachfolgende Mikrountersuchung des Gefüges zeigt das Überschreiten der Löslichkeitslinie deutlich an.

Dieses Verfahren wurde vom Verfasser an verschiedenen Eisen-Sauerstofflegierungen mit Sauerstoffgehalten von 0,02—0,05% angewendet. Die Abschreckung erfolgte von Temperaturen von 950 bis 1200° C teilweise in Wasser und teilweise im Vakuum mit Stickstoff von mehreren Atmosphären Spannung.

¹⁾ H. SCHENCK, Arch. Eisenhüttenw. 1 (1928), 483.

Mit dem Diamantmarkierapparat wurde eine bestimmte Stelle des Gefüges kenntlich gemacht. Dieselbe Stelle wurde nach erfolgter Abschreckung erneut untersucht. Hierbei konnte festgestellt werden, daß die FeO-Einschlüsse ihre Form und Lage im Gefüge nicht verändert hatten, eine Beobachtung, die für eine geringe Löslichkeit des Sauerstoffs im festen Eisen spricht. Man könnte hier den Einwand erheben, daß die Ausscheidungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs beim Abschrecken des Eisens eine sehr große ist. Wenn dies wirklich der Fall sein sollte, so ist immerhin noch nicht einzusehen, daß sich das ausscheidende FeO an den gleichen Stellen des Gefüges und in der gleichen Teilchengröße ablagert.

Ein weiterer gegen eine höhere Sauerstofflöslichkeit sprechender Faktor ist die Tatsache, daß es bisher nicht gelungen ist, in einwandfreier Weise einen Einfluß des Sauerstoffs auf die Temperaturlage der Umwandlungspunkte A_4 , A_3 und A_2 des Eisens nachzuweisen.¹⁾ Nach unseren bisherigen Erfahrungen üben alle Elemente, die mit dem Eisen Mischkristalle bilden, einen Einfluß auf die Temperaturlage der Umwandlungspunkte aus.

Gegen eine erhebliche Sauerstofflöslichkeit bei höheren Temperaturen spricht ferner die zuweilen an abgeschreckten, sauerstoffreichen Stählen zu machende Beobachtung, daß an den FeO-reicheren Stellen des Gefüges nicht die normale Martensitstruktur auftritt, sondern eine weitere Zerfallsstufe der festen γ -Lösung, der Troostit. Dies kann nur auf den Einfluß des ausgeschiedenen, nicht auf den des gelösten FeO zurückgeführt werden. Durch die im Austenit eingelagerten FeO-Teilchen wird der Zerfall der festen Lösung beim Abschrecken begünstigt. Zur Erzielung des normalen Abschreckgefüges müßte daher an diesen Stellen eine höhere Abschreckgeschwindigkeit in Anwendung kommen als an den sauerstoffärmeren Stellen des Gefüges.

Mit Vorsicht aufzunehmen sind weiterhin die Beobachtungen, die dem Sauerstoff die Fähigkeit zuschreiben, eine ausscheidungs-härtbare Legierung mit dem Eisen zu bilden. Die Ausscheidungs-härtung setzt bekanntlich voraus, daß der zu lösende Stoff bei höheren Temperaturen eine größere Löslichkeit in dem Lösungsmittel besitzt als bei Raumtemperatur. Wird die bei höheren Temperaturen stabile

¹⁾ Eine Ausnahme bilden die Versuche von W. AUSTIN [Journ. Iron Steel Inst. 92 (1915), 157], nach denen Ar_3 durch Sauerstoff erniedrigt werden soll. Eine Nachprüfung dieser Ergebnisse durch den Verfasser zeigte jedoch keinen Einfluß des Sauerstoffs auf die Temperaturlage des Umwandlungspunktes.

festen Lösung auf Raumtemperatur durch schroffe Abschreckung unterkühlt und dann auf Temperaturen, die weit unter der Abschrecktemperatur liegen, angelassen, so treten infolge des sich nunmehr hochdispers aus dem übersättigten Mischkristall ausscheidenden gelösten Bestandteiles oftmals sehr wesentliche Eigenschaftsänderungen ein. Die charakteristischste Änderung ist der Anstieg der Härte.

Der Nachweis, daß auch der Sauerstoff zur Ausscheidungshärtung des Eisens Veranlassung geben kann, ist nur dann als einwandfrei anzusehen, wenn die Eisen-Sauerstofflegierung frei von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff ist, denn gerade diese Elemente können bereits in Konzentrationen von 0,01—0,02% merkliche Ausscheidungshärtung herbeiführen. Für Kohlenstoff und Stickstoff ist dies durch W. KÖSTER¹⁾ erwiesen, während für Wasserstoff der Beweis noch aussteht.

Obwohl die vorstehenden Ausführungen nur einen qualitativen Beitrag zu der Frage der Löslichkeit des Sauerstoffs im Eisen bilden können, läßt sich aus den mitgeteilten Versuchen andererseits doch folgern, daß die maximale Sättigungskonzentration des festen Eisens für Sauerstoff in dem Temperaturgebiet 0—1500° C unter 0,02% O₂ liegen muß. Der Verfasser neigt auf Grund aller bisher bei den Untersuchungen über dieses Problem gewonnenen Erfahrungen zu der Annahme, daß FeO zu den im Eisen schwerstlöslichen Stoffen gehört.

¹⁾ W. KÖSTER, Arch. Eisenhüttenw. **2** (1929), 503; ebenda **3** (1929/30), 637/58; ebenda **4** (1930/31), 145 u. 289.

Aachen, Institut für Eisenhüttenkunde, Abteilung für Metallphysik, den 4. Oktober 1931.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1931.

Untersuchungen an „Magnus-Salzen“

Ein Beitrag zur Kenntnis der „überzähligen“ Isomeren

Von EDUARD HERTEL und KURT SCHNEIDER

Mit Hilfe der Vorstellungen der Stereochemie ist es gelungen, die überwältigende Mehrzahl derjenigen anorganischen Komplexverbindungen, die in mehreren isomeren Modifikationen auftreten, koordinations-theoretisch zu deuten. Immerhin entziehen sich einige in mehreren isomeren Formen bekannte Verbindungen dieser Art der Deutung, sie werden von der Koordinationschemie als „überzählige“ Isomere bezeichnet. Hierzu gehören auch die von MAGNUS¹⁾ im Jahre 1828 entdeckten beiden Modifikationen der Verbindung $\text{Pt}_2\text{Cl}_4\text{N}_4\text{H}_{12}$. Beiden Modifikationen, der grünen und der roten, ist die gleiche Koordinationsformel $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ zuzuschreiben. Nach unseren heutigen Kenntnissen könnte die Verschiedenheit der beiden Modifikationen zurückzuführen sein entweder auf Verschiedenheiten im räumlichen Bau der Komplexionen oder auf Verschiedenheit in der gegenseitigen Lagerung der Komplexionen im Kristallgitter. Im Sinne der ersten Möglichkeit könnte eines der Komplexionen in der einen Modifikation eben gebaut sein, d. h. die Liganden wären in den Ecken eines Quadrats um das Zentralatom gelagert, in der anderen Modifikation räumlich, d. h. die Liganden wären in den Ecken eines Tetraeders um das Zentralatom gelagert. Im Sinne der zweiten Möglichkeit könnten etwa die Anionen ein räumliches Translationsgitter bilden, in das die Kationen im Falle der einen Modifikation kantenzentrierend, im Falle der anderen flächen- oder raumzentrierend eingebaut wären. Wir haben versucht, zwischen diesen beiden Möglichkeiten mit Hilfe einer röntgenographischen Strukturanalyse zu entscheiden. Würde die Verschiedenheit der beiden Modifikationen auf Verschiedenheit des Baues der Komplexionen beruhen, so wäre ein prinzipieller Unterschied im strukturellen Feinbau der beiden Modifikationen, und dadurch bedingt völlig verschiedene Röntgenogramme zu erwarten. Bei Verschiedenheit der

¹⁾ G. MAGNUS, Pogg. Ann. 14 (1828), 242.

Modifikationen, bedingt durch verschiedenartige Lagerung gleichartig gebauter Ionen, wäre weitgehende Analogie der Röntgenogramme verständlich.

Die experimentelle Untersuchung begegnete einer prinzipiellen Schwierigkeit insofern, als nur mikroskopisch kleine Kristalle erhalten werden konnten, so daß es nicht möglich war, an Einkristallen Aufnahmen nach den Methoden von LAUE, POLANYI und WEISSENBERG herzustellen. Die erhaltenen Kriställchen waren auch so klein, daß die Untersuchung unter dem Polarisationsmikroskop nur zur Feststellung der Auslöschungen und ihrer Richtungen, nicht aber zur Gewinnung von Achsenbildern führte. Beide Modifikationen zeigen gerade Auslöschungen, die Kristalle gehören also nicht dem kubischen, monoklinen oder triklinen System an. Die Indizierung der DEBYE-SCHERRER-Diagramme läßt außerdem das rhombische und das hexagonale System ausschließen, so daß im Einklang mit mikroskopischen Beobachtungen früherer Autoren die Kristalle dem tetragonalen System zuzuordnen sind.

Wir fertigten von den beiden Modifikationen je eine DEBYE-SCHERRER-Aufnahme in einer Kamera vom Radius 57,4 mm ohne Nickelfilter mit der charakteristischen Strahlung des Kupfers an. Als Objekt diente ein etwa 0,4 mm dickes Stäbchen, das aus einem erstarrten Brei bestand, in dem das feingepulverte Material in Pelikanol eingebettet war. Die Belichtungszeit betrug etwa 200 Stunden. Außerdem wurden von den beiden Modifikationen in kleineren Kameras vergleichende Aufnahmen mit und ohne Nickelfilter gemacht, um die K_{β} -Linien mit Sicherheit zu erkennen. Die Methode der HULL'schen Kurven ergab, daß im Einklang mit den mikroskopischen Befunden die Röntgenogramme beider Modifikationen tetragonal zu indizieren seien. Bei der Auswertung der Diagramme zeigte sich nun, daß die Radien der DEBYE-SCHERRER-Kreise der Diagramme der beiden Modifikationen innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen ziemlich übereinstimmten, während die Intensitäten der einzelnen Interferenzkreise von Modifikation zu Modifikation variiert. Die Indizierung der Diagramme erfolgte für die grüne Modifikation nach der quadratischen Form

$$\sin^2 \vartheta = 0,01493 (h^2 + k^2) + 0,02237 C^2,$$

für die rote Modifikation ist die quadratische Form

$$\sin^2 \vartheta = 0,01495 (h^2 + k^2) + 0,02120 C^2.$$

Tabelle 1

Nr.	<i>J</i>	$2e$	$\sin \theta$ gef.	$\sin \theta$ ber.	$\sin \theta$ $\cdot 1,105$	m. Ni- Filter	Indizes	$\lambda^2/4a^2$
Grünes MAGNUS-Salz								
1	<i>s</i>	25,2	0,097	—	0,122	—	β 100	—
2	<i>st</i>	28,2	0,122	0,122	—	+	100	0,01509
3	<i>ss</i>	35,7	0,155	—	0,172	—	β 110	—
4	<i>st</i>	39,7	0,172	0,172	—	+	110	0,01482
5	<i>s</i>	55,5	0,240	—	0,265	—	?	—
6	<i>m</i>	56,8	0,245	0,244	—	+	200	0,01504
7	<i>ss</i>	62,5	0,270	—	0,299	—	β 002	—
8	<i>sst</i>	63,6	0,274	0,273	—	+	120	0,01501
9	<i>m</i>	69,1	0,297	0,298	—	+	002	—
10	<i>s</i>	72,6	0,312	0,311	—	+	211	—
11	<i>s</i>	76,9	0,329	—	0,365	—	β 300	—
12	<i>st</i>	80,7	0,345	0,345	—	+	220	0,01489
13	<i>st</i>	85,6	0,365	0,366	—	+	300	0,01480
14	<i>sst</i>	90,7	0,386	0,386	—	+	310	0,01478
15	<i>ss</i>	93,4	0,396	—	0,439	—	β 230	—
16	<i>ss</i>	96,7	0,410	—	0,454	—	?	—
17	<i>st</i>	99,2	0,419	0,414	—	+	311	—
18	<i>st</i>	104,5	0,440	0,440	—	+	230	0,01489
19	<i>st</i>	107,8	0,447	0,449	—	+	003	—
20	<i>ms</i>	116,6	0,456	—	0,505	—	β 140	—
21	<i>ss</i>	118,3	0,493	0,489	—	+	400	0,01521
22	<i>sst</i>	120,4	0,502	0,503	—	+	140	0,01480
23	<i>sss</i>	122,4	0,509	—	0,563	—	β 421	—
24	<i>s</i>	124,4	0,517	0,518	—	+	330	0,01480
25	<i>sss</i>	129,8	0,537	—	0,597	—	—	—
26	<i>st</i>	131,8	0,544	0,546	—	+	240	0,01480
27	<i>ss</i>	133,5	0,550	—	0,609	—	—	—
28	<i>st</i>	135,1	0,555	0,553	—	+	421	—
29	<i>ss</i>	138,7	0,569	0,566	—	+	402	—
30	<i>sss</i>	144,9	0,591	—	0,652	—	—	—

Rotes MAGNUS-Salz

1	<i>s</i>	28,3	0,123	0,122	—	+	100	0,01518
2	<i>s</i>	34,9	0,152	—	0,169	—	β 110	—
3	<i>st</i>	38,9	0,169	0,172	—	+	110	0,01426
4	<i>st</i>	44,8	0,194	0,191	—	+	101	—
5	<i>m</i>	57,4	0,247	0,245	—	+	200	0,01529
6	<i>sst</i>	63,6	0,274	0,274	—	+	120	0,01501
7	<i>sss</i>	68,1	0,292	0,292	—	+	002	—
8	<i>st</i>	75,1	0,320	0,315	—	+	211	—
9	<i>ss</i>	81,1	0,347	0,345	—	+	220	0,01501
10	<i>s</i>	85,5	0,365	0,367	—	+	300	0,01497
11	<i>m</i>	91,6	0,389	0,387	—	+	310	0,01515
12	<i>m</i>	99,6	0,421	0,415	—	+	311	—
13	<i>m</i>	103,1	0,434	0,436	—	+	003	—
14	<i>ss</i>	112,8	0,473	—	—	—	—	—
15	<i>m</i>	120,1	0,505	0,505	—	+	140	0,01425

Mittelwert für $\lambda^2/4a^2$ (Grüne Modifikation) = 0,01493Mittelwert für $\lambda^2/4a^2$ (Rote Modifikation) = 0,01495

Aus den Faktoren der Indizesquadratsummen der quadratischen Form ergibt sich in Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Dichten für die grüne Modifikation

$$J_a = 6,297 \text{ \AA}, \quad J_c = 5,15 \text{ \AA}, \quad c/a = 0,8175,$$

für die rote Modifikation

$$J_a = 6,293 \text{ \AA}, \quad J_c = 5,25 \text{ \AA}, \quad c/a = 0,8340.$$

Die Zahl der Moleküle der kleinsten möglichen Zelle beträgt 1.

Merkwürdigerweise fehlen auf den DEBYE-Films fast alle Interferenzen, die von den Pyramidenflächen herrühren müßten, während die Interferenzen der Netzebenen parallel [001] vollzählig auftreten. Das ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die schweren Platinatome ihre Wärmebewegung vorzugsweise in Richtung der *c*-Achse ausführen, wodurch die Intensität der Interferenzstrahlen, die durch Reflexion an Ebenen entstehen, die die *c*-Achse schneiden, stark vermindert wird. Aus der Analogie der Elementarkörperdimensionen der beiden Modifikationen schließen wir, daß die Komplexionen in beiden isomeren Körpern gleichen Bau haben. Wir nehmen im Hinblick auf die Abmessungen der Basis der Kristalle an, daß die Ionen quadratisch gebaut sind, daß also das [PtCl₄]-Ion in den MAGNUS-Salzen die gleiche Struktur zeigt, wie das PtCl₄-Ion im Kaliumtetrachloroplatinat, das von DICKENSON¹⁾ der Strukturanalyse unterworfen wurde. Es kristallisiert auch tetragonal und hat als Abmessung der Basiskante $J_a = 6,99 \text{ \AA}$. Die [PtCl₄]-Ionen bilden in den MAGNUS-Salzen nach unserer Vorstellung ein einfaches, tetragonales Translationsgitter, wobei die Quadratebenen der Ionen in die Basisebenen des Kristallgitters fallen und den Raum in der Fläche (001) dicht erfüllen. Die [Pt(NH₃)₄]-Ionen sind in diese Gitter eingelagert, vermutlich so, daß ihr Schwerpunkt im Abstand *c*/2 über den [PtCl₄]-Ionen liegt. Die Koordinaten in der Ebene parallel (001) kennen wir nicht. Den Unterschied der beiden Modifikationen führen wir auf Unterschiede in diesen Koordinaten zurück.

Der Notgemeinschaft danken wir sehr für die finanzielle Unterstützung.

¹⁾ R. G. DICKINSON, Journ. Amer. chem. Soc. **44** (1922), 2404.

Bonn, Chemisches Institut der Universität. Physikalisch-chemische Abteilung. Oktober 1931.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Oktober 1931.

Studien an den Chromhaloiden

VON FR. HEIN UND I. WINTNER-HÖLDER

Mit 5 Figuren im Text

II. Untersuchungen über das System Chrom-Jod¹⁾

I. Darstellung von Chrom-2-jodid und über sein Verhalten zu Wasserstoff

Das eigentliche Ziel der Arbeit machte es vor allem notwendig, Abbauprobe am Chrom-2-jodid durchzuführen, während Tensionsmessungen am Chrom-3-jodid hauptsächlich zum Vergleich und des Zusammenhanges wegen herangezogen werden sollten. Wider Erwarten waren die Vorarbeiten aber weit umfangreicher als vorauszusehen war.

Nach MOISSAN²⁾ stellte man Chrom-3-jodid durch direkte Synthese aus den Elementen dar, und zwar werden mit Hilfe eines Stickstoffstromes Joddämpfe über zur Rotglut erhitztes Chrom geleitet; es sollen dunkelrote Kristalle entstehen.

Eine ausführlichere Vorschrift geben W. BILTZ und E. BIRK.³⁾ Sie haben einen jodbeladenen, sauerstofffreien Stickstoffstrom über aluminothermisch gewonnenes Chrom bei 1200° geführt und das Präparat durch Erhitzen auf 200° im Vakuum von mitsublimiertem Jod befreit. Es entstand braungrünes Chrom-3-jodid; dieses ließ sich nach den genannten Autoren im Wasserstoffstrom bei 300—350° zu Chrom-2-jodid reduzieren. Schon MOISSAN⁴⁾ hat das Chromojodid als grauweißen Körper beschrieben, der durch Einwirkung von Joddämpfen auf zur Rotglut erhitztes, überschüssiges Chrom entsteht oder durch Reduktion von Chromijodid im Wasserstoffstrom erhalten wird.

Wir haben versucht, Chrom-3-jodid aus aufelektrolytischem Wege gewonnenem Chrom und überschüssigem reinen und subli-

¹⁾ Abhandlung I vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 314.

²⁾ H. MOISSAN, *Traité de Chimie Minérale* **4** (1905), 611.

³⁾ W. BILTZ u. E. BIRK, Z. anorg. u. allg. Chem. **134** (1924), 134.

⁴⁾ H. MOISSAN, *Compt. rend.* **92** (1881), 1052; *Ann. chim. phys.* (5) **25** (1882), 409.

mierten Jod im Hochvakuum herzustellen.¹⁾ Vor Beginn der Präparation wurde das Chrommetall im Hochvakuum erhitzt, um es von dem bei der elektrolytischen Herstellung okkludierten Wasserstoff zu befreien. Etwaige restliche Sauerstoffspuren konnten durch längeres Erhitzen von extra zu diesem Zweck in das Reaktionsrohr gebrachten, aber von dem zur Jodierung bestimmten Metall abgesondert liegenden Chrommetallstücken entfernt werden. Das für die Umsetzung vorgesehene Chrom wurde hiernach auf helle Rotglut (etwa 1150°) erhitzt.

An der heißesten Stelle erhielt man das Chromjodid als dunkelbraune, zusammengeschmolzene feste Masse, zu beiden Seiten davon — an etwas kühleren Stellen der Rohrwand — sublimierten dunkelbraune, in der Durchsicht rotbraune Kristallnadeln, die z. T. zentimeterlang waren. Das Chrommetall setzte sich bei genügend langer Reaktionsdauer restlos zu Chromjodid um, das im völlig trockenen und sauerstofffreien Stickstoffstrom bei 180—200° vom überschüssigen Jod befreit wurde. Das Präparat war außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich und löste sich unter starker Wärmeentwicklung in gewöhnlichem destillierten Wasser mit grüner Farbe, in luftfreiem Wasser schön blau.

Zwei Proben eines solchen Präparates wurden analysiert, die eine entstammte dem Schmelzkuchen, die andere den sublimierten Chromjodid-Kristallen. Nach Abzug eines kleinen, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen Rückstandes resultierten folgende Werte:²⁾

I.	II.
83,33% J	83,26% J,
17,01% Cr	16,80% Cr,

während Chrom-2-jodid theoretisch aus 83,01% Jod und 16,99% Chrom besteht; es unterlag also keinem Zweifel, daß unter diesen Bedingungen praktisch nur das Jodid des zweiwertigen Chroms entstanden war.³⁾

¹⁾ Dem Elektrolytchrom wurde wegen seiner Reinheit der Vorzug gegeben; vgl. auch die vorhergehende Abhandlung, Z. anorg. u. allg. Chem. 201 (1931). 314.

²⁾ Analysen: I. Einwaage . 0,2958 g CrJ_2 ,
 Rückstand: 0,0013 g \sim 0,44%,
 AgJ . . . 0,4540 g \sim 83,33% J (auf die Einwaage abzüglich des Rückstandes berechnet),
 Cr_2O_3 . . . 0,0732 g \sim 17,01% Cr.
 II. Einwaage . 0,2781 g CrJ_2 ,
 Rückstand: 0,0014 g \sim 0,50%,
 AgJ . . . 0,4262 g \sim 83,26% J,
 Cr_2O_3 . . . 0,0679 g \sim 16,80% Cr.

³⁾ Für CrJ_3 , ber. Cr 12,0%, J 87,9%.

Beim Behandeln¹⁾ eines derartigen Chromjodid-Präparates mit Wasserstoff bei 400° und 510° wurden nur geringe Mengen Jodwasserstoff gebildet, und zwar entwickelten sich bei der höheren Temperatur in derselben Zeit bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit kaum wesentlich größere Jodwasserstoffmengen. Wird der Jodverlust in Rechnung gesetzt, so entsteht folgendes Resultat: Die Analyse des Präparates ergab vor der Reduktion 83,23% und 16,55% Chrom. Die Zusammensetzung nach der Reduktion war 83,00% Jod und 17,00% Chrom. Das Chromjodid hatte sich dabei in seinem Aussehen gar nicht verändert; dies wäre bei der Empfindlichkeit der Chromosalze geschehen, sowie der Wasserstoff nicht ganz sauerstofffrei und trocken gewesen wäre.

Es wurde nun versucht Chrom-3-jodid nach den Angaben von W. BILTZ und E. BIRK²⁾ zu präparieren. Der einzige Unterschied bestand darin, daß wir, wie gesagt, Elektrolytchrom verwendeten. Das hierbei gewonnene Präparat war feiner kristallin und hatte eine schwarzbraune Farbe, doch die Analyse ergab wieder 83,13% J und 17,10% Cr, und auch ein Reduktionsversuch verlief ganz analog:

	Analyse vor der Reduktion	Analyse nach der Reduktion
J	83,06%	82,75%
Cr	17,04%	17,10%

In Gegensatz zu den früheren Angaben, wonach das Chrom-2-jodid eine grauweiße Substanz darstellt, steht also die Beobachtung, daß das von uns hergestellte Salz der gleichen Zusammensetzung dunkel- bis rotbraune Kristalle bildet. Es sieht danach aus, als ob das Chrom-2-jodid in verschiedenen Formen auftreten kann. An und für sich erscheint die dunkle Farbe nicht so wunderlich, denn man kann aus der Existenz eines grauweißen Chrom-2-chlorids und -2-bromids nicht ohne weiteres folgern, das Dijodid müsse unter allen Umständen auch weiß sein, da doch im allgemeinen mit steigendem Atomgewicht der Halogene eine Farbvertiefung der Salze auftritt (vgl. z. B. Bleichlorid und Bleijodid). Auch ist bei den den Chrom-2- und Chrom-3-salzen ähnlichen Metallhalogeniden nicht nur das Salz der dreiwertigen, sondern auch der zweiwertigen Stufe farbig; z. B. ist Vanadin-2-

¹⁾ Bei diesem Reduktionsversuch kam wiederum die JELLINEK'sche Apparatur und Arbeitsweise (l. c.) in Anwendung.

²⁾ W. BILTZ u. E. BIRK, l. c. Der gut gereinigte und getrocknete Stickstoffstrom passierte unmittelbar vor dem Eintritt in das Reaktionsrohr noch flüssiges Natriumamalgam. Bezüglich der Reinigung vgl. sonst z. B. die Dissertation von H. PAULING, Leipzig 1930.

chlorid apfelgrün und Titan-2-chlorid schwarz. Es ist weiterhin charakteristisch für die Dihalogenide der dem Chrom homologen Metalle (Molybdän, Wolfram), daß sie farbig (Dijodide z. B. braun) und polymerisiert sind. Die Neigung zur Polymerisation verstärkt sich bei den Jodiden, und die polymere Form ist dunkelfarbiger als die monomere. Man könnte ähnliche Verhältnisse also auch beim Chrom-2-jodid in Betracht ziehen.

Wiederum kann man diesen Vermutungen entgegenhalten, daß charakteristische Merkmale der Polymerisation wie Schwerlöslichkeit in Wasser und geringe Oxydierbarkeit beim Chrom-2-jodid fehlen. — Man könnte daran denken, den Unterschied unserer und der Beobachtungen der früheren Autoren auch so zu erklären, daß unsere CrJ_2 -Präparate noch Spuren von Jod in Form von CrJ_3 enthalten, die infolge Einschlusses im Kristallgitter selbst beim Behandeln mit Wasserstoff sich nicht bzw. nur sehr langsam herausholen lassen, andererseits aber genügen werden, um die Chrom-2-jodidkristalle anzufärben.¹⁾

2. Herstellung Chrom-3-jodidreicher Präparate

a) Durch Nachbehandeln des Chrom-2-jodids mit Jod.

Im Hinblick auf unser ursprüngliches Ziel galt es einen Weg zu finden, Chrom-3-jodid bzw. wenigstens Chrom-3-jodidreiche Präparate herzustellen. Nach unseren obigen Erfahrungen ist das Chrom-3-jodid bei hohen Temperaturen nicht existenzfähig, aber wiederum reagieren Chrommetall und das Jod erst bei Rotglut miteinander. Es lag infolgedessen nahe, schrittweise vorzugehen und zu versuchen, zunächst das Chrom bei hohen Temperaturen in Chrom-2-jodid und dieses sodann bei milden Temperaturen durch Nachbehandlung mit Jod in Chrom-3-jodid überzuführen.

Vorversuche galten der Frage, ob vielleicht durch Schütteln mit in Tetrachlorkohlenstoff oder in Chloroform gelöstem Jod in demselben Lösungsmittel suspendiertes Chrom-2-jodid zur Jodaufnahme zu zwingen ist, doch es war weder eine Entfärbung noch ein Hellerwerden des Lösungsgemisches zu beobachten.

Im Verlauf der weiteren Versuche führten wir daher einen jodbeladenen Stickstoffstrom über auf 300° erhitztes Chrom-2-jodid, oder es wurde einfach ein evakuiertes und zugeschmolzenes Quarzrohr, das mit frisch hergestelltem Chrom-2-jodid und überschüssigem Jod beschickt war, in einem elektrischen Ofen längere Zeit auf 300° erhitzt,

¹⁾ Hierzu paßt aber wieder nicht die Tatsache, daß die J_2 -Tensionen sich rasch und reversibel einstellen. Vgl. diese Abhandlung S. 90.

wobei das Chrom-2-jodid einem erheblichen Joddruck ausgesetzt war. Von anhaftendem Jod wurde danach durch Erhitzen auf 160—180° im Vakuum befreit.

Die Analyse derartig bereiteter Produkte ergab, daß diese von sehr verschiedener Beschaffenheit waren und wechselnde Mengen von Chrom-3-jodid enthielten, je nachdem ob das Chrom-2-jodid in größeren, festen Kristallklumpen oder als feines, lockeres Kristallpulver vorgelegen hatte.

Für die Bestimmungen wurden abgewogene Mengen des Chrom-Jodid-Gemisches in einer bekannten Menge n/10-Jodlösung¹⁾ aufgelöst, wobei sich das vorhandene Chrom-2-jodid zu Chrom-3-jodid oxydierte; wurde das unverbrauchte Jod zurücktitriert, so gaben die tatsächlich verbrauchten cm³ n/10-Jodlösung die vorhandene Menge an Chrom-2-jodid an, und deren Differenz zur Einwaage entsprach dem Gehalt an Chrom-3-jodid.

Die an Chrom-3-jodid reichen Präparate sahen tiefschwarz aus. In der Tabelle 1 sind die Analysenresultate zusammengestellt.

Tabelle 1

Beschaffenheit und Farbe des Präparates	Einwaage in g	Verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter n/10-Jodlösung	CrJ ₃ in g	Prozentgehalt an CrJ ₃
Grobe, zum Teil zusammen-geschmolzene Kristallklumpen; dunkelbraun	0,8035	25,35	0,0283	3,52
	0,8614	25,93	0,0685	7,95
Kristalle feinerer Beschaffenheit; schwarz	0,2781	5,61	0,1065	38,30
	0,3911	6,22	0,2009	51,37
Ganz feines lockeres Kristallpulver; schwarz	0,3235	2,32	0,2525	78,05
	0,7371	2,23	0,6689	90,74

Nach all dem scheint das Chrom keine allzugroße Tendenz zur Bildung des der dreiwertigen Stufe entsprechenden Jodides zu haben. Dieser Befund stimmt aber durchaus mit der bereits erwähnten allgemeinen Tatsache überein, daß mit wachsendem Atomvolumen des Halogens die Wertigkeit der Elemente den Halogenen gegenüber bzw. die Beständigkeit der Halogenide abnimmt.

Z. B. bildet Molybdän nur noch ein Dijodid, das Eisen-3-jodid ist unter normalen Bedingungen nicht beständig, und auch das Kupfer kann sich unter den üblichen Verhältnissen mit Jod nur zum Kupfer-1-jodid vereinigen.

¹⁾ Die n/10-Jodlösung wurde mit ausgekochtem, destilliertem Wasser frisch bereitet. Das Chromjodidgemisch löste sich darin sofort und wurde gleich danach titriert.

Von den verschiedenen Möglichkeiten der Fixierung des Jodes, das über das Chrom-2-jodid hinaus vorhanden ist, schalten unseres Erachtens Okklusion bzw. Adsorption aus, da derartig gebundenes Jod zusammen mit dem mechanisch beigemengten bei 180° im Hochvakuum praktisch vollständig hätte verschwinden müssen und außerdem schon der Quantität wegen (bis 91% CrJ_3) eine andere Bindung als die chemische kaum in Frage kommen könnte.

b) Herstellung von Chromjodidpräparaten aus pyrophorem Chrom und Jod.

Nach den Erfahrungen, die beim Nachbehandeln von Chrom-2-jodid mit Jod bei milden Temperaturen gemacht worden waren, lag der Gedanke nahe, Joddämpfe auf eine hochaktive Form des Chroms einwirken zu lassen und dadurch eine Reaktion bei wesentlich tieferen Temperaturen herbeizuführen. Als hochaktive Form kam hier nur das pyrophore Chrom in Frage.

Beim Destillieren von Chromamalgam bleibt pyrophores Chrom zurück, das nach FÉRÉE¹⁾ äußerst reaktionsfähig ist und sich unter Feuererscheinung sowohl mit Sauerstoff als auch mit Stickstoff vereinigt. FÉRÉE stellte das Chromamalgam auf elektrolytischem Wege dar, und zwar wurde eine ziemlich konzentrierte Chrom-3-chloridlösung unter Verwendung einer Platinanode und einer Quecksilberkathode elektrolysiert.

Bei uns verlief die Elektrolyse längst nicht so glatt, wie sie von FÉRÉE beschrieben worden ist. Vor allem erhielten wir nur Amalgame mit 1% Chromgehalt, während FÉRÉE bis zum Festwerden des Amalgams elektrolysieren und dann ein der Formel Hg_3Cr entsprechendes Produkt mit 8% Chrom isolieren konnte.²⁾

Mit einer definierten Verbindung wird man es hier aber gar nicht zu tun haben, vielmehr scheinen ähnliche Verhältnisse wie bei den Eisenamalgamen vorzuliegen, die nach RABINOWITSCH und ZYWOTINSKI³⁾ keine homogenen Systeme bilden, sondern als kolloide Systeme mit von der Temperatur, der Konzentration und dem Dispersionsgrad des Eisens abhängigen Entmischungserscheinungen angesehen werden müssen; die hiermit zusammenhängende Erscheinung, daß der dispergierte Stoff nach einiger Zeit an der Oberfläche des spezifisch schwereren Dispersionsmittels, des Quecksilbers, sich anreichert, konnten wir auch bei unseren Chromamalgamen beobachten.

War einige Stunden mit der vorgeschriebenen Stromstärke elektrolysiert worden, so entstand im Elektrolyten eine feine, schwarze Suspension, die auch bald die Quecksilberoberfläche als schwarze Schicht bedeckte. Der Widerstand des Elektrolyten nahm gleichzeitig zu. Auch durch starkes Kühlen der sich sehr erhitzenden Lösung und durch Regeneration der Quecksilberoberfläche mit

¹⁾ J. FÉRÉE, Compt. rend. 121 (1895), 822.

²⁾ Für unsere Zwecke war aber das Chromamalgam genügend konzentriert.

³⁾ M. RABINOWITSCH u. P. B. ZYWOTINSKI, Koll.-Ztschr. 52 (1930), 31.

Hilfe eines durchperlenden Kohlendioxydstromes konnte kein konzentrierteres Chromamalgam hergestellt, noch die lästigen Nebenreaktionen unterbunden werden. Die schwarze Suspension bestand größtenteils aus fein verteiltem Amalgam und hochdisperssem Quecksilber, doch mußte u. a. auch mit der Bildung von Kalomel und Chromoxydhydraten gerechnet werden. Außerdem trat noch die weitere Unannehmlichkeit hinzu, daß die Platinanoden vom entstehenden Chlor stark angegriffen wurden.¹⁾

Das gereinigte Chromamalgam ist sehr luftempfindlich; u. a. überzieht sofort ein schwarzes Pulver von Chromoxyden die blanke Oberfläche.

Nach FÉRÉE²⁾ entflammt unterhalb 300° destilliertes Chromamalgam spontan an der Luft, oberhalb 350° destilliertes erst bei Erwärmen.

Das von uns hergestellte pyrophore Chrom bestand aus dunkelgrauen Klumpen von schwammiger Beschaffenheit, auf die wir unter völligem Luftausschluß Joddämpfe einwirken ließen. Beim ersten Versuch war keine auffallende Reaktion wahrzunehmen — auch nicht beim leichten Erwärmen (Bunsenflamme), die Masse zerbröckelte lediglich nach längerer Jodbehandlung bei 300°. Dafür trat aber bei einem folgenden Versuch lebhafte Reaktion unter Feuererscheinung ein. Indessen bei beiden Versuchen wurde keine vollständige Jodierung erzielt, da das entstehende Chromjodid eine Schutzschicht um das pyrophore Chrom herum bildete und den weiteren Angriff hemmte; infolgedessen war stets noch eine Wasserstoffentwicklung zu beobachten, wenn die Präparate in Wasser gelöst wurden. Die Analysen zeigten, daß 66,9% bzw. 52,3% Chrom-3-jodid vorhanden waren, doch waren die Produkte wegen ihres uneinheitlichen Charakters für die späteren Messungen ungeeignet.

3. Schmelzpunktbestimmung am Chrom-2-jodid

Es erwies sich als notwendig, den Schmelzpunkt des Chrom-2-jodids zu ermitteln, denn dieser mußte bei der Wahl der Höchsttemperatur der späteren Tensionsmessungen berücksichtigt werden.

Wir benutzten die Tatsache, daß bei salzartigen Substanzen eine Schmelzpunktsbestimmung mittels Leitfähigkeitsmessung möglich ist, da viele Salze bekanntlich beim Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand eine plötzliche und sehr erhebliche Änderung der Leitfähigkeit aufweisen³⁾.

¹⁾ Wegen des Brüchigwerdens eines als Anode anfangs verwendeten Platinbleches wurde die Anode mittels eines Diaphragmas abgetrennt, doch letzteres erhöhte den Widerstand im Elektrolyten allmählich derart, daß bei einem weiteren Versuch ohne Diaphragma mit einem dicken, massiven Platinstab als Anode elektrolysiert wurde.

²⁾ J. FÉRÉE, l. c.

³⁾ Vgl. z. B. die Arbeiten von W. BILTZ u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. 152 (1926), 267.

Fig. 1 gibt die reziproken Ohm in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Bei den tieferen Temperaturen nimmt die Leitfähigkeit nur ganz allmählich zu; zwischen 790° und 800° beginnt die Kurve fast senkrecht anzusteigen. Bei 840° hatte die Leitfähigkeit übrigens den 179fachen Betrag von dem Wert bei 790° .

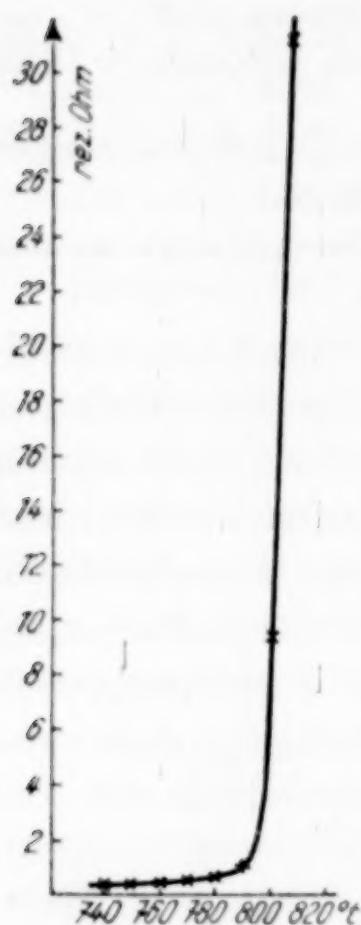


Fig. 1

Die bei 780° schon erheblich zunehmende Leitfähigkeit stimmt mit der bekannten Tatsache überein, daß einige Grade unterhalb des Schmelzpunktes die Ionenbeweglichkeit bereits sehr anwächst. Der eigentliche Schmelzvorgang vollzieht sich in dem Temperaturintervall von 790 — 795° .

4. Joddensionen und Abbau der Chromjodid-Präparate

Die Messungen der Joddrucke an den Chromjodidpräparaten wurden nach der statischen Methode in einer Quarzglasapparatur durchgeführt, deren wesentlichen Bestandteil ein Spiralmanometer aus Quarzglas bildete. Dieses Manometer mußte hier angewandt werden, da die Joddämpfe einmal wegen ihrer enormen Aggressivität, zum andern wegen ihrer leichten Kondensierbarkeit die sonst üblichen Druckmessungsgeräte nicht zuließen.

Es sollte außer der Gasphase auch die kondensierte Phase durch Abbau des Präparates untersucht werden, indem zuerst der Joddruck eines Präparates von bekanntem Chrom-3-jodidgehalt gemessen, dann dem System nacheinander bestimmbare Mengen Jod entzogen und so eine Reihe zusammengehöriger Drucke und Temperaturen festgestellt wurde. Wir hofften dabei das Chrom-jodidgemisch bis zur zweiwertigen Stufe und über diese hinaus abbauen zu können. Aus den p, t -Kurven und den Gleichgewichtsisothermen konnten dann gegebenenfalls Schlüsse auf den Charakter der kondensierten Phase gezogen werden.

Wie weit ließ sich nun dies realisieren? Es ergab sich zunächst die Schwierigkeit, das Präparat restlos von Fremdgasen zu befreien.¹⁾

¹⁾ Das Folgende zeigt, daß es sich wohl kaum um Gase handelt, die im Quarzmaterial eingeschlossen sind; eher könnte man annehmen, daß bei der Präparation okkludierter Stickstoff vom Chromjodidgemisch nur allmählich und auch nicht quantitativ freigegeben wird. Immerhin läßt sich diese Deutung schwer mit den Analysenresultaten vereinbaren, denen zufolge die Präparate nur Cr und J enthielten in Mengen, die sich gerade zu 100% ergänzten.

Zu diesem Zweck wurde das beschickte Reaktionsgefäß mehrere Stunden ausgepumpt und gleichzeitig auf 160° erhitzt. Als Kriterium der völligen Entgasung wurde zuerst das Auftreten von Druckkonstanz bei geschlossener Apparatur und konstanter Ofentemperatur angesehen. Da nach beendeter Messung immer noch ein auf einen Gasrest hinweisender Druck bei Zimmertemperatur festgestellt werden konnte, wurde bei einem zweiten Versuch der abgeschlossene — nicht abgeschmolzene — Reaktionsraum bis zur Höchsttemperatur der nachher vorzunehmenden Messungsreihe erhitzt und danach auf 160° abgekühlt, um dann von neuem mehrere Stunden ausgepumpt zu werden. Aber ein wenn auch erheblich kleinerer Enddruck zeigte sich nach beendeter Messung bei Zimmertemperatur trotzdem; dementsprechend wurden von den gemessenen Drucken jeweils die von dem Gasrest herrührenden Drucke abgezogen, die mittels des bekannten Volumens und der bekannten Temperatur des Reaktionsraums aus obigem Restdruck berechnet werden konnten. Es wurden deshalb auch nur die Druckmessungen bei absteigenden Temperaturen verwertet.

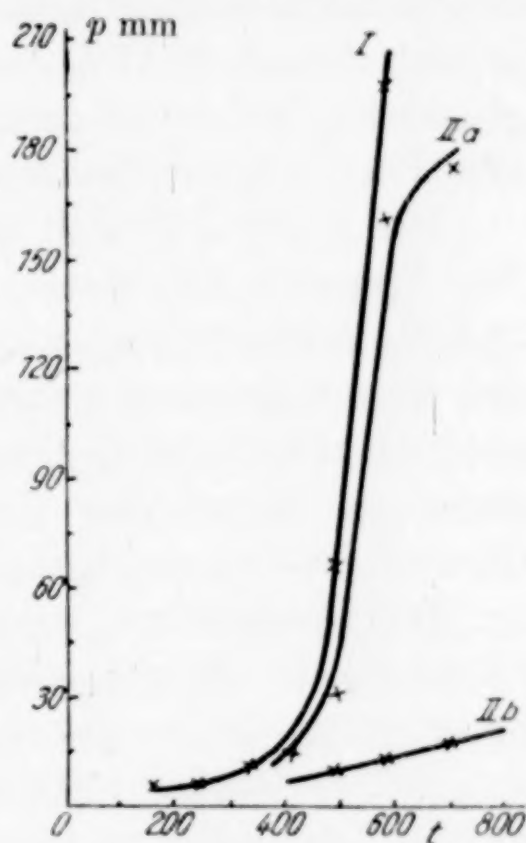


Fig. 2

Das Entgasen brachte stets Jodverluste mit sich, was an sich aber nicht weiter gestört hätte, da die Zusammensetzung des Präparates durch eine Analyse am Schluß der Messungsserie festgestellt werden konnte. Aber es ergab sich, daß das Chrom-3-jodid jenen Operationen beim Entgasen nicht standhielt. So enthielt bei einem der Versuche das ursprüngliche Präparat 38,25% Chrom-3-jodid und 61,72% Chrom-2-jodid, während es nach dem Auspumpen praktisch nur aus Chrom-2-jodid bestand (gefunden: 17,15% Chrom und 82,85% Jod).

Die Fig. 2 stellt die insgesamt ermittelten p, t -Kurven dar; auf der Abszisse sind die Temperaturen, auf der Ordinate die Zersetzungsdrucke in Millimeter Quecksilber aufgetragen. Die Drucke stellten sich rasch innerhalb längstens 10 Minuten ein. Wie sich aus der Korrektur ergab, waren die beim Abstieg gemessenen Drucke lediglich wegen des Gasens der Präparate höher; das Gleichgewicht kann daher als reversibel angesehen werden. Bei den Messungen, die Kurve IIa

wiedergibt, hatte das Präparat die oben angegebene Zusammensetzung. Es ergab sich dabei eine sehr merkwürdige Tatsache: zwischen 500° und 600° liegt ein sehr steiler Kurvenanstieg; das Spiralmanometer drehte sich am schnellsten zwischen 550° und 570°; oberhalb 580° nahm der Druck dann wieder langsamer zu. Die Beobachtungen wurden nur bis 700° fortgesetzt, da ja schon bei 790° der Schmelzvorgang einsetzte.

Das Kurvenbild IIb veranschaulicht die Joddrucke, nachdem etwas Jod dem System entzogen worden war.

Dieses kondensierte sich in nicht allzu langer Zeit; das Präparat enthielt danach 82,17% Jod und 17,83% Chrom. Der Joddruck war gleichzeitig bedeutend gesunken und die Kurve stieg nur noch sehr allmählich mit der Temperatur an.

Bei Kurve I handelt es sich um einen abgebrochenen Versuch. Ein Präparat mit einem Gehalt an 26,63% Chrom-3-jodid und 73,37% Chrom-2-jodid wurde nur bei 160° im Vakuum entgast, so daß die infolgedessen größere Menge des innerhalb der Messungsreihe freiwerdenden Gases die Genauigkeit derselben verminderte. Immerhin ergibt sich daraus aber ein Bild von der Größe der J_2 -Tension des Chrom-3-jodides, das hier ja in ausreichendem Maße vorhanden war.

Im wesentlichen war das experimentelle Ergebnis, daß das Chrom-2-jodid zwischen 400° und 700° einen erheblichen Zersetzungsdruck hatte, der bereits nach Entziehung von geringen Jodmengen sich außerordentlich stark verminderte und dann nur noch langsam mit der Temperatur anstieg. Eine Erklärung für die merkwürdige Gestalt der Kurve IIa läßt sich aus diesem Versuch allein nicht geben, man könnte aber u. a. daran denken, auf eine um 560° herum eingetretene Modifikationsänderung zu schließen.¹⁾ Im übrigen dürfte wohl aus der Reversibilität der Zersetzungsdrucke gefolgert werden, daß eine Wechselwirkung zwischen Chrom-1-jodid bzw. einer Verbindung $CrJ_2 \cdot CrJ$ und Jod stattfindet, und daß das Chrom-2-jodid nicht in metallisches Chrom und Jod dissoziiert, da ersteres, wie die Untersuchungen bei der Herstellung des Chrom-2-jodids gezeigt haben, sich nur bei wesentlich höheren Temperaturen mit Jod vereinigt.

Experimenteller Teil

Zur Darstellung des Chrom-2-jodids erwies sich nach verschiedenen Vorversuchen ein Quarzrohr der abgebildeten Form (Fig. 3) als besonders geeignet.

¹⁾ Noch wahrscheinlicher ist es, daß die Verlangsamung des Druckanstieges dadurch bedingt wird, daß das CrJ_2 nur anfänglich einen relativ hohen J_2 -Druck zeigt, der nach einer geringen J_2 -Abgabe rasch absinkt. Vgl. auch Kurve IIb.

Für die Präparation wurden 2 g grießförmig zerkleinertes Elektrolytchrom und 16 g, also überschüssiges Jod verwandt, das nach Mischung mit gepulvertem Kaliumjodid durch Sublimation gereinigt und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet war. Die Erweiterung *A* war für das Jod bestimmt, *B* für die 2 g Chrom, *C* für einige etwas größere Chrommetallstücke, die, wie gesagt, zur Beseitigung der letzten Sauerstoffspuren vorgesehen waren. Das zugeschmolzene rechte Ende des Rohres trug eine Verjüngung, damit es nach Beendigung der Präparation leicht aufgebrochen werden konnte.

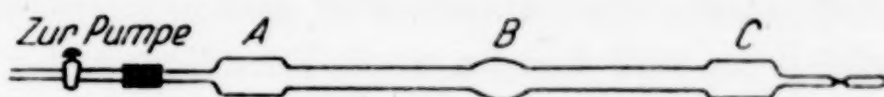


Fig. 3

Sowie das Quarzrohr beschickt war, wurde es an die Hochvakuumpumpe angeschlossen und nach 2stündigem Evakuieren bei fortwährendem Auspumpen das Elektrolytchrom 1 Stunde auf schwache Rotglut erhitzt.¹⁾ Alsdann wurde das Rohr verschlossen, am besten dadurch, daß es rechts vom Hahn abgeschmolzen wurde. Ein 1stündiges Erhitzen der größeren Chromstücke in *C* auf Rotglut gab die Garantie, daß auch Spuren restlichen Sauerstoffs verbraucht sein mußten. 4 Stunden lang wurde nun das Jod von einem Ende des Rohres zum anderen über das mit der vollen Flamme zweier Teklubrenner erhitze Chrom geführt; ein kleiner Asbestkasten um *B* ermöglichte die Einhaltung einer Temperatur von 1150—1200°. Hatte sich alles Chrom mit dem (überschüssigen) Jod umgesetzt, so wurde das gebildete Chromjodid so lange unter dauerndem Evakuieren auf 200° erhitzt, bis alles anhaftende, ungebundene Jod entfernt war. Zum Schluß wurden die außerordentlich feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle in einem lebhaften Stickstoffstrom mittels eines Glasstabes aus dem Rohr in sorgfältig getrocknete, mit N₂ gefüllte Fläschchen herausgestoßen, die dann sofort im Exsiccator evakuiert wurden.

Für die Bereitung von CrJ₂-CrJ₃-Gemischen aus Chromamalgam war ein Apparat notwendig, in dem einerseits aus dem Chromamalgam das Quecksilber abdestilliert, andererseits das Jod ohne Luft- oder Stickstoffzutritt mit dem Chrom zusammengebracht werden konnte.

¹⁾ Unter diesen Bedingungen war die Gewähr gegeben, daß der gesamte okkludierte Wasserstoff entfernt wurde. Vgl. auch G. F. HÜTTIG u. F. BRODKORB, Z. anorg. u. allg. Chem. 144 (1925), 344.

Wir gingen von etwa 100 g Chromamalgam aus, welches 1 g Chrom enthielt. Das Amalgam war durch möglichst schnelles Dekantieren erst mit Wasser, dann mit wasserfreiem Aceton gereinigt und im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet worden.

In den gut getrockneten und mit Stickstoff gefüllten Apparat aus schwer schmelzbarem Supremaxglas (Fig. 4) wurde bei *a* das Amalgam hereingegeben, der Füllansatz schnell abgeschmolzen und Hochvakuum hergestellt; hierauf wurde der Apparat bei *b* zugeschmolzen und dann das Quecksilber abdestilliert. Es wurde dabei sehr darauf geachtet, daß die Temperatur des Metallbades immer unterhalb 300° blieb. Das Quecksilber sammelte sich in dem gekühlten Gefäß *c* an und konnte nach Beendigung der Destillation

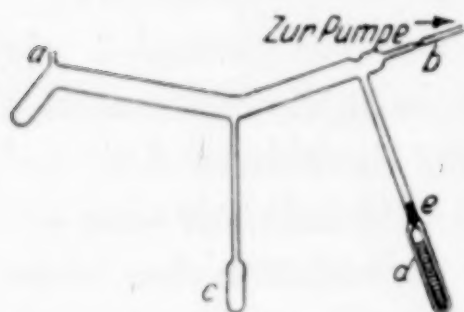


Fig. 4

durch Abschmelzen desselben entfernt werden.¹⁾ Der Knick im Rohr sollte verhindern, daß die herabrollenden Quecksilbertropfen die Öffnung zum Kondensationsgefäß *c* überspringen. Hierauf wurde mittels eines magnetisch gehobenen Eisenkerns²⁾ *e* die in *d* befindliche Jodampulle — ein unter völligem Luftabschluß mit reinem,

sublimiertem Jod gefülltes und auch erst nach Herstellung eines Hochvakuums zugeschmolzenes, dünnwandiges Reagenzglas — zer schlagen. Das Jod konnte schließlich durch leichtes Erwärmen an das pyrophore Chrom herangebracht werden.

Die Reaktion leitete sich am besten ein, wenn das zu dem pyrophoren Chrom hinsublimierte Jod verflüssigt und dann noch etwas höher erhitzt wurde; unter Feuererscheinung zersprühete das Chrom schließlich heftig reagierend. 3 Stunden lang wurde hierauf die Temperatur des Metallbades auf 300° gehalten, doch während dieser Zeit kein wesentlicher Fortschritt im Reaktionsverlauf mehr erzielt.

Schmelzpunkt des Chrom-2-jodids: Bei der Ausführung der Leitfähigkeitsmessung zur Bestimmung des Schmelzpunktes des Chrom-2-jodids benutzten wir eine ähnliche Anordnung wie W. BILTZ und W. KLEMM.³⁾

Ein Quarzröhrchen trug unten zwei Quarzkapillaren, durch die

¹⁾ Als Kältemischung für Gefäß *c* wurde Alkohol-Kohlensäureschnee verwendet.

²⁾ Es waren mehrere Eisenstäbchen in ein auf einer Seite zu einer Spitze ausgezogenes Glasröhrchen eingeschmolzen worden.

³⁾ W. BILTZ u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. 131 (1923), 22.

die Platinelektroden eingeführt wurden. Die unter Druck stehende Schmelze dichtete auch hier die Zuleitungsstellen der Elektroden selbst ab. Das Quarzgefäß war oben zu einer Kapillare ausgezogen, und ein seitlicher Ansatz diente einerseits zum Einfüllen der Substanz, andererseits zum Einleiten von Stickstoff. War alle Luft verdrängt und die Kapillare sowie der seitliche Ansatz abgeschmolzen, so wurde das Gefäß in einen elektrischen Tiegelofen eingebaut und gut mit Asbestschnur gegen Wärmeströmung abgedichtet. Die Lötstelle des Thermoelements lag dicht der Gefäßwand an, direkt an der Stelle, wo sich die Schmelze befand. Zur Messung wurde die übliche Brücken-anordnung mit Induktorium, WHEATSTONE'scher Brücke und Telefon verwendet.

Die Temperatur wurde langsam bis in die Nähe des kritischen, vorher annähernd ermittelten Temperaturintervalls gesteigert und dann von 10 zu 10^0 die Leitfähigkeit gemessen, wobei die jeweilige Temperatur 15—20 Minuten konstant gehalten wurde.

Druckmessung und Abbau des Chromjodidgemisches. Die Apparatur bestand im wesentlichen aus drei Teilen: dem Reaktionsgefäß, den Kondensationsgefäßen und dem Manometer, die alle aus Quarzglas hergestellt waren¹⁾ Fig. 5.

Das Reaktionsgefäß R — 100 mm lang und 25 mm im Durchmesser — trug eine Einstülpung E , die ein Thermoelement derart aufnehmen konnte, daß sich die Lötstelle in der Mitte des Gefäßes befand.²⁾ Vor allem mußte für eine konstante Temperatur des Reaktionsgefäßes gesorgt werden. Hierfür diente ein elektrischer Röhrenofen O von 40 cm Länge und 6,3 cm innerer Weite, der mit 220 Volt betrieben wurde und dessen Temperatur ein elektrischer Temperaturregler mit automatischer Quecksilberschaltung (Firma Heraeus, Hanau) konstant hielt. Um eine gleichmäßige Wärmeverteilung über die ganze Länge des Reaktionsgefäßes zu erzielen, wurde dieses mit Platinblech umwickelt.³⁾ Dadurch, daß das ganze Schamotterrohr mit Asbestschnur ausgestopft war, wurde die Wärmeströmung vermieden; außerdem verschlossen Asbestpappen beide Enden des Ofens, die zudem noch durch zwei Heizplatten P_1 , P_2 erwärmt wurden;

¹⁾ Als Vorbild diente die Apparatur, die von M. BODENSTEIN beschrieben wurde [Z. Elektrochem. 16 (1910), 961]. Für direkte persönliche Beratung sei Herrn Prof. BODENSTEIN auch an dieser Stelle bestens gedankt.

²⁾ Bezüglich der Temperaturmessung vgl. die vorhergehende Abhandlung.

³⁾ Silberfolie (Schmelzpunkt 961^0) konnte bei den Messungen am Chromjodid auch verwendet werden.

diese bestanden aus mit Chromnickeldraht bewickelten Asbestpappen. Das Temperaturgefälle längs des Reaktionsgefäßes betrug so weniger als 1° .

Eine Quarzkapillare von 2 mm lichter Weite führte von dem Reaktionsgefäß zu zwei kleinen länglichen Gefäßen G_1 , G_2 aus Quarzglas, die der Jodkondensation dienten. Zwischen G_1 und G_2 war eine Kapillare angeschmolzen, die dazu bestimmt war, nach Beendigung einer Versuchsserie sehr langsam Stickstoff bzw. trockene Luft in das Reaktionsgefäß einzulassen. Ließ man dabei gleichzeitig langsam Luft in den Manometermantel einströmen, so wurde die empfindliche und sehr zerbrechliche Spirale keinem plötzlichen, einseitigen Druck

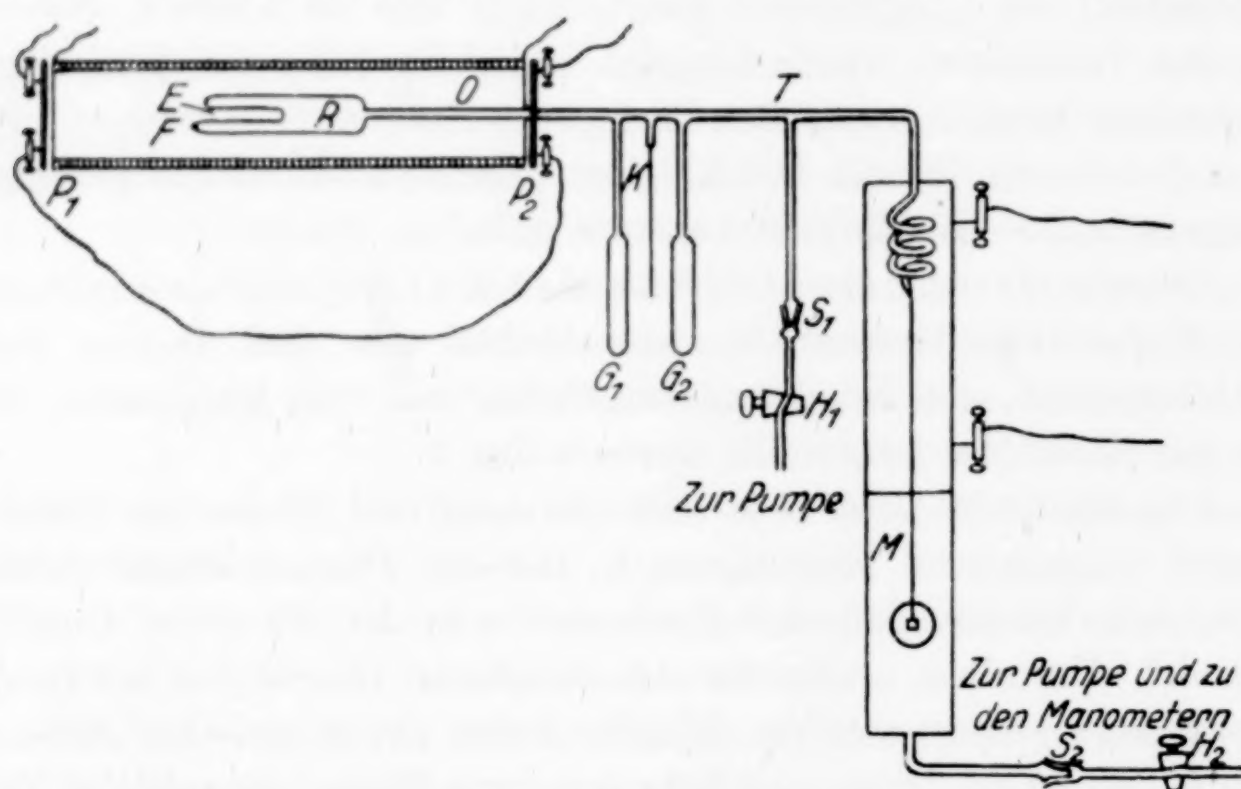


Fig. 5

und keiner starken Erschütterung ausgesetzt, was beim Aufschneiden eines normal dimensionierten Rohres unvermeidlich gewesen wäre. Ein T-Stück führte von den Kondensationsgefäßen einerseits zur Manometerspirale, andererseits zu einem Quarzkonus, der eine Glas-schliffkappe S_1 trug, die an die Hochvakuumleitung angeschlossen war.

Das als Meßinstrument dienende Manometer bestand aus der Spirale und dem äußeren Mantel M , der aus undurchsichtigem, aber völlig dichtem Quarzglas geblasen war. Zuerst wurde mit einer Spirale gearbeitet, deren Quarzfaden vor einem festen Zeiger spielte und deren Ausschläge mit einem Mikroskop beobachtet wurden; aber schon bei den ersten Vorversuchen erwies sich diese Spirale als zu unempfindlich (11 mm entsprachen nur einem Skalenteil). Bei den weiteren Versuchen verwendeten wir daher eine dünnere Spirale mit

größerem Durchmesser und größerer Anzahl der Windungen; außerdem wurde die ganze Anordnung auf Spiegelablesung umgestellt. Fernrohr und Skala befanden sich 2 m vom Spiegel¹⁾ entfernt. Die Empfindlichkeit dieser Spirale — ein Skalenteil entsprach 0,4 mm — genügte jetzt vollständig für die Messungen. Thermische und elastische Nachwirkungen wurden nicht beobachtet; das Manometer brauchte ja auch nur auf 250° erhitzt werden, um eine Jodkondensation auszuscheiden. Zu diesem Zweck umgab eine Heizwicklung aus Chromnickeldraht und Asbestpapier den oberen Teil des Quarzmantels; auch alle anderen aus dem Ofen herausragenden Quarzteile wurden auf eine die Jodkondensation verhindernde Temperatur gebracht. Die Kondensationsgefäße steckten so zunächst in einem geheizten Asbestkasten und die Verbindungskapillaren wurden durch kleine Gasflämmchen erwärmt.

S_2 stellt wieder eine Glasschliffkappe über einem Quarzkonus dar, und der nun folgende Hahn H_2 hatte den Zweck, jederzeit den Manometerraum M mit dem empfindlichen Silberspiegel für sich allein absperren zu können. Die Rohrleitung vereinigte sich dann mit der von H_1 ausgehenden und führte zu dem Pumpenaggregat, das aus einer Quecksilberkondensationspumpe (Hanff und Buest) und einer Ölpumpe von Pfeiffer, Wetzlar, bestand. Unmittelbar hinter dem Mantelraum des Spiralmanometers waren die geeichten Manometer der verschiedensten Meßbereiche angeschaltet, ein MacLeod von 0,1—0,00001 mm, eins von 0,05—20 mm und ein anderes von 20—350 mm Druckbereich. Dieses letztere Manometer befand sich in einem durch einen Hahn abschließbaren Teil des Rohrsystems, dem gesondert trockene Luft zugeführt oder durch Abpumpen entnommen werden konnte, so daß durch diesen Hahn die Druckkompensation zum Reaktionsraum ermöglicht wurde.

Zur Ausführung der Druckmessungen und des Abbaus wurden die feuchtigkeitsempfindlichen Präparate unter möglicher Fernhaltung von Feuchtigkeit schnell in einem verschlossenen Glühröhrchen abgewogen und durch den Füllstutzen F (Fig. 5) in das gut ausgeglühte Reaktionsgefäß gegeben, das schon vorher mit den Jodkondensationsgefäßen zusammengeschmolzen worden war. Nun wurde F abgeschmolzen, das Reaktionsgefäß mittels zweier Asbestringe im Schamottrohr des elektrischen Ofens befestigt, mit dem T-Stück verschmolzen und

¹⁾ Der Spiegel war mit in Glycerin angerührter Bleiglätte auf dem Quarzfaden aufgeklebt worden. Die planparallele Glasplatte des Fensters im Manometermantel wurde mit Pizein aufgedichtet.

sofort evakuiert. Hierbei mußte natürlich darauf geachtet werden, daß das Reaktionsgefäß und der Manometermantel gleichzeitig ausgepumpt wurden. War das Ölpumpenvakuum hergestellt, so wurde sofort der Hahn H_2 verschlossen, damit nicht etwa Jod an den Silberspiegel des Manometers gelangte, und dann erst wurde die Montage des Quarzgefäßes im Ofen beendet. Hierauf wurde weiterhin mit der Hochvakuumpumpe längere Zeit ausgepumpt (bis zu Drucken in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-4} mm), wobei der Ofen auf 160° und alle anderen Quarzteile auf 250° angeheizt wurden. Bei verschlossenem Hahn H_1 steigerten wir dann langsam die Temperatur des Ofens auf 580° (im Hauptversuch) und ließen ihn sich schließlich wieder auf 160° abkühlen, wobei natürlich das Manometer durch Luftzufuhr oder -wegnahme stets in Nullstellung gehalten werden mußte. Diese Operation wurde nach erneuertem Auspumpen nochmals wiederholt, dann wurde die Verbindung zur Pumpe 2 cm unterhalb des T-Stücks abgeschmolzen, worauf die Messung der Drucke bei verschiedenen Temperaturen begann.

Hatten sich Temperatur und Druck eingestellt, so verblieb der Ofen zur Sicherheit noch $\frac{1}{2}$ Stunde bei der jeweiligen Temperatur. Jede Messungsreihe wurde zweimal durchgeführt und jedesmal der Enddruck bei Zimmertemperatur bestimmt; Divergenzen beider Messungsreihen fielen nach der Korrektur weg.

Beim Abbau des Chromjodidpräparats wurde folgendermaßen verfahren:

Eins der Kondensationsgefäße wurde mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt, während die Ofentemperatur 580° betrug. Nachdem sich nach kurzer Zeit kaum mehr merkliche Mengen Jod abschieden, wurde abgeschmolzen und das Jod durch Lösen in Kaliumjodid und Titrieren mit Thiosulfatlösung bestimmt.

Die Messung der Joddrucke des veränderten Systems geschah in gleicher Weise wie vorher.

Am Ende der Versuchsserie schmolzen wir das Reaktionsgefäß ab, öffneten es unter Wasser, füllten die Chromjodidlösung auf 500 cm^3 auf und bestimmten die Mengen sowie das Verhältnis Chrom zu Jod in aliquoten Teilen derselben; aus diesen Analysen ergab sich durch Kombination mit der bekannten, abkondensierten Jodmenge die Zusammensetzung der Präparate vor Beginn der Messungen.

Endlich wurde das Volumen des Reaktionsgefäßes sowie der aus dem Ofen herausragenden Teile des Reaktionsraums durch Auswägen mit Wasser ermittelt.

Nachstehend folgt eine Zusammenstellung der experimentellen Daten:

Tabelle 2¹⁾ (Versuch I)

Volumen: Reaktionsgefäß	35,5 cm ³
Außenteile	15,3 cm ³
	50,8 cm ³
Einwaage: 1,8495 g (26,63% CrJ ₃ , 73,37% CrJ ₂)	

t°	p_{mm} gemessen	p_{mm} korrigiert	
582	290,0	197,5	
490	151,0	66,4	
332	82,2	11,1	die Endanalyse fehlt, da der Versuch vor seinem Abschluß abgebrochen wurde
240	69,5	6,4	
160	61,5	5,3	
21	36,2	—	

Tabelle 3²⁾ (Versuch IIa)

Volumen: Reaktionsgefäß	35,3 cm ³
Außenteile	14,6 cm ³
	50,1 cm ³
Einwaage: 1,3882 g. (38,28% CrJ ₃ , 61,72% CrJ ₂)	

t°	1. Messungsreihe		2. Messungsreihe		p_{mm} korrigiert im Mittel
	p_{mm} gemessen	p_{mm} korrigiert	p_{mm} gemessen	p_{mm} korrigiert	
700	187,7	176,8	190,4	175,2	176
580	170,6	160,8	174,6	160,9	161
493	39,7	30,7	43,5	30,8	30,8
410	22,6	14,4	25,5	14,0	14,2
22	3,83	—	5,36	—	—

Zusammensetzung des Präparates: 17,15% Cr, 82,85% J.

Tabelle 4³⁾ (Versuch IIb)

Volumen: Reaktionsgefäß	35,5 cm ³
Außenteile	8,6 cm ³
	44,1 cm ³

Jodentzug: 0,0465 g

t°	1. Messungsreihe		2. Messungsreihe		p_{mm} korrigiert im Mittel
	p_{mm} gemessen	p_{mm} korrigiert	p_{mm} gemessen	p_{mm} korrigiert	
700	33,5	17,3	36,9	17,8	17,6
584	27,6	13,2	30,7	13,6	13,4
490	23,4	10,3	25,5	10,0	10,2
22	5,40	—	6,40	—	—

Zusammensetzung des Präparates: 17,83% Cr; 82,17% J.

¹⁾ S. Fig. 2, Kurve I. ²⁾ S. Fig. 2, Kurve IIa. ³⁾ S. Fig. 2, Kurve IIb.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 202.

Zusammenfassung

Nach der dynamischen Methode wurden die Reaktionsgleichgewichte von Chrom-3-chlorid-Wasserstoff und Chrom-3-bromid-Wasserstoff gemessen und aus den berechneten Halogentensionen die Bildungswärmen der beiden Chromhalogenide aus den Dihalogeniden ermittelt.

Auf synthetischem Wege wurde Chromjodid aus Elektrolytchrom und Jod im Hochvakuum bzw. unter Stickstoff hergestellt. Aus den Analysen der Präparate sowie aus ihrer Beständigkeit gegen Wasserstoff bei 400° bzw. 500° und ihrem Verhalten zu Wasser bzw. Jodlösungen ergab sich, daß trotz der dunkelbraunen Farbe lediglich Chrom-2-jodid vorlag.

Ein einheitliches, 100%iges Chrom-3-jodid konnte nicht hergestellt werden, statt dessen lieferte aber eine geeignete Behandlung des Chrom-2-jodids mit Jod chrom-3-jodidreiche Präparate, die bis zu 91% CrJ_3 enthielten und tief schwarz waren.

Es wurde der Schmelzpunkt des Chrom-2-jodids aus der Leitfähigkeitsänderung während des Schmelzprozesses ermittelt und für diesen das Temperaturintervall 790—795° gefunden.

Mit einer dem aggressiven Charakter der Joddämpfe und ihrer Kondensierbarkeit angepaßten Apparatur wurden an Chrom-jodidpräparaten Jodtensionen gemessen und Abbauversuche angestellt. Einerseits wegen der Schwierigkeit, die Präparate frei von Fremdgasen zu erhalten, und andererseits wegen der geringen Beständigkeit des Chrom-3-jodids kam es namentlich zu Messungen an einem Präparat, das bereits schon einen ein wenig höheren als dem Chrom-2-jodid entsprechenden Chromgehalt hatte.

Es ergab sich, daß das Chrom-2-jodid anfänglich einen bemerkenswerten Dampfdruck besitzt, der sich rasch und reversibel einstellt, bei geringem Jodentzug aber beträchtlich absinkt.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Der Forschungsgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und ebenso der Vereinigung der Förderer und Freunde an der Universität Leipzig sei auch an dieser Stelle für die Überlassung von Apparaten und Mitteln bestens gedankt.

Leipzig, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Oktober 1931.

Über Gleichgewichte zwischen Metallen und Schlacken im Schmelzflusse. I.

Das Gleichgewicht $\text{FeO} + \text{Mn} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{MnO}$ bei 1550° — 1560°

Von W. KRINGS und H. SCHACKMANN

Mit 3 Figuren im Text

Einleitung

Die Abhängigkeit der Gleichgewichte zwischen Metall und Schlacke bei den metallurgischen Prozessen von der Temperatur und den Konzentrationen der zahlreichen beteiligten Stoffe ist ein schon vielfach behandeltes, aber bis heute noch nicht befriedigend gelöstes Problem. Unter Übergehung der zahlreichen älteren experimentellen wie auch theoretischen Versuche zur Klärung dieses Problems sei hier nur auf den umfassenden Lösungsversuch von H. SCHENCK¹⁾ verwiesen, der das Problem in seiner ganzen Breite aufrollte. Mögen auch die von ihm durchgerechneten technischen Großversuche, Siemens-Martin-Schmelzen, wie auch Schmelzen im basischen und sauren Konverter, einigermaßen befriedigend den von ihm abgeleiteten Formeln gehorchen, so waren doch zur Ableitung dieser Formeln infolge der Anwesenheit zahlreicher Fremdstoffe verhältnismäßig viele vereinfachende Voraussetzungen notwendig, die jedenfalls unbewiesen, in einigen Fällen auch nicht ganz einleuchtend waren. Schon vor mehr als 1 Jahre hat der eine von uns darauf hingewiesen²⁾, daß die Untersuchung komplizierter Vielstoffsysteme besseren Erfolg verspräche, wenn man von den möglichst einfachen Randsystemen ausgehe. Die vorliegende Arbeit bildet einen ersten Beitrag zu dem, wie damals angekündigt, auf diesem Wege in Angriff genommenen Problem.

Wir haben uns zunächst dem Dreistoffsystem Fe-Mn-O zugewandt.

¹⁾ H. SCHENCK, Zusammenfassender Vortrag vor der Hauptversammlung des Vereins der Eisenhüttenleute am 17. Mai 1930 in Düsseldorf, Stahl u. Eisen 50 (1930), 27, 953. Einzelarbeiten, Arch. Eisenhüttenwesen 3 (1929/30), 505, 571, 685; 4 (1930/31), 319.

²⁾ W. KRINGS, Diskussion zu ¹⁾ S. 966, Stahl u. Eisen 50 (1930), 27, 966.

Zur Behandlung derartiger metallurgischer Gleichgewichte wird meist das Massenwirkungsgesetz in folgender Form angewandt:

$$\frac{[\text{Mn}] \cdot (\text{FeO})}{[\text{Fe}] \cdot (\text{MnO})} = K.$$

wobei die $[]$ Klammern die Konzentrationen in der Metallphase, die $()$ -Klammern die in der Schlackenphase andeuten. Hierbei ist die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes und des NERNST'schen Verteilungssatzes über den ganzen Konzentrationsbereich der beteiligten Stoffe von 0—100% vorausgesetzt. Die Komplikation, die dadurch aufzutreten scheint, daß eine Auflösung von Tiegelmaterial durch die Schlacke nicht ganz zu vermeiden ist, wird weiter unten als einflußlos nachgewiesen.

Es wird zunächst nachgewiesen, daß das Massenwirkungsgesetz in der oben angeführten Form Gültigkeit besitzt. Darin liegt dann auch die Gültigkeit des Verteilungssatzes eingeschlossen.

Versuchsausführung

Die gewählten Schmelzen wurden aus den in pulveriger Form oder in Form von Feilspänen vorliegenden Ausgangsmaterialien, über die anschließend berichtet wird, gut durcheinander gemischt und in Mengen von 4—10 g Metall und 5—8 g Schlacke in Tiegel der von TAMMANN angegebenen Form eingefüllt. Die Tiegel, in den Ausmaßen 120 mm lang, Außendurchmesser etwa 24 mm, Wandstärke etwa 1—2 mm waren von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt bezogen. Sie bestanden aus reiner Tonerde bzw. Magnesia (nach Angabe der Lieferfirma 99%ig) und waren sämtlich bei 1900° teilweise bei 1975° gebrannt. Der eine von uns hat in Gemeinschaft mit H. SALMANG¹⁾ zeigen können, daß durch den Brand bei solch hohen Temperaturen diese keramischen Massen eine genügende Festigkeit gegenüber dem Angriff von Oxyd- und Silikatschmelzen erhalten.

Die Tiegel wurden mit einer Metallkappe verschlossen, die eine größere und eine kleinere Bohrung enthielt. Durch die kleine Bohrung wurde aus einer Stahlflasche von Sauerstoff befreiter und getrockneter Stickstoff eingeleitet. Die größere Bohrung wurde mit einem Deckgläschen bedeckt. Sie diente als Schauloch für die Beobachtung der Temperatur in dem Tiegel mit Hilfe eines Holborn-Kurlbaum-Pyrometers, bezogen von Siemens & Halske. Das Pyrometer war vorher in genau derselben Anordnung, nur mit leerem

¹⁾ W. KRINGS u. H. SALMANG, Z. angew. Chemie 43 (1930), 364.

Tiegel gegen ein Platin-Platinrhodiumthermoelement geeicht worden, das selbst wieder mit den Fixpunkten des Zink-, Kupfer- und Nickelschmelzpunktes (alle in der reinsten Form von KAHLBAUM) geeicht war. Während der Schmelzen mußte manchmal das Deckgläschen entfernt werden, weil sich häufig ein Beschlag darauf bildete, der eine genaue Temperaturmessung unmöglich machte. Durch verstärktes Einleiten von Stickstoff ließ sich trotzdem die Oxydation des Metalls und der Schlacke in niedrigen Grenzen halten. Wenn das Metall nach der Schmelze zu einem Regulus zusammengefließen war, ließ sich durch Gewichtskontrolle leicht feststellen, daß keine unerwarteten Gewichtsabnahmen durch Oxydation eingetreten waren.

Die Erhitzung des Tiegels geschah in einem Kohlerohrkurzschlußofen nach TAMMANN. Das Kohlerohr war zwischen den Backen 13 cm lang, so daß über eine Strecke von 3 cm Temperaturkonstanz erwartet werden kann. In geschmolzenem Zustand nahm der Tiegelinhalt nicht mehr als eine Höhe von 1,5–2 cm ein, und war zudem während der Schmelzdauer fast stets in lebhafter Bewegung, so daß man wohl berechtigt ist, innerhalb der Schmelze eine gleichförmige Temperatur anzunehmen.

Die Schmelzen verliefen durchweg in folgender Weise:

Nach vorsichtigem Anheizen begann je nach der Zusammensetzung der Schmelze bei 1400–1550° der Einschmelzprozeß. Es wurde dann kurz auf Temperaturen bis zu 1600° hinaufgegangen, die Temperatur langsam bis auf 1550–1560° gesenkt, dort 3 bis 5 Minuten gehalten. Dann wurde der Tiegel schnell herausgenommen und in Wasser abgeschreckt. Nach dem vollständigen Erkalten wurde der Tiegel zerschlagen, die Schlacke sorgfältig von anhaftenden Tiegelresten getrennt und der Regulus von Schlacke gesäubert und durch Anschliffe und mikroskopische Beobachtung auf Schlackenfreiheit geprüft. Dann wurde die Schlacke zunächst im Stahlmörser und dann im Achatmörser fein gepulvert, gesiebt und analysiert. Die Reguli wurden in kleine Stücke gesägt und kamen in dieser Form zur Analyse.

Um Sicherheit darüber zu erhalten, ob bei dem geschilderten Schmelzverfahren das Gleichgewicht zwischen Schlacke und Metall erreicht wurde, wurden die Versuche gewöhnlich paarweise angestellt. Die gleiche Gesamtzusammensetzung wurde einmal aus reinem Eisen und einer MnO-reichen Schlacke, ein zweites Mal aus einem Gemisch von Eisen und Mangan mit einer FeO-reichen Schlacke hergestellt. Falls Gleichgewicht eintrat, mußte sich bei beiden Mischungen der

gleiche Endzustand nach der Schmelze ergeben. Schematisch ergibt sich dies Verfahren aus der Fig. 1.

Die Gesamtzusammensetzung A wird einmal aus einer Mischung von Eisen und der Oxydmischung B , ein anderes Mal aus der Metallmischung C und der Oxydmischung D in den entsprechenden Verhältnissen hergestellt. In beiden Fällen stellte sich praktisch dasselbe Gleichgewicht GG' ein.

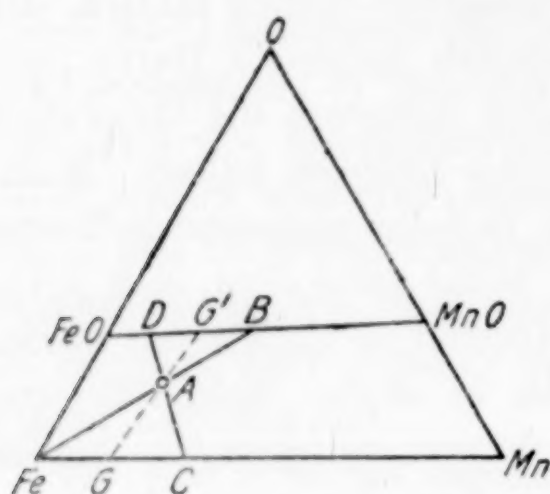


Fig. 1

Ausgangsmaterialien

Als Ausgangsmaterialien kamen in Frage Eisen, Mangan, FeO und MnO. Als Eisen wurde Elektrolyteisen von HERAEUS-Hanau in Form von Feilspänen benutzt. Das Mangan war ein Produkt nach „GOLDSCHMIDT“ von der Firma KAHLBAUM, das nach deren Angabe 97–98% Mangan enthielt. Als Beimengungen kamen nur Eisen, etwas Tonerde, Si und SiO₂ (in Spuren) in Betracht. Eisen und Tonerde sind ganz unschädlich, weil sie zugefügt werden bzw. aus dem Tiegelmaterial in die Schmelze gelangen. Die kleinen Mengen Si und SiO₂ glauben wir vernachlässigen zu können.

FeO ist bekanntlich schwierig zu erhalten. Wir stellten es nach der Vorschrift von GRÖBLER¹⁾ durch Reduktion von Fe₂O₃ der Firma MERCK in einem strömenden CO-CO₂-Gemisch mit 70% CO und 30% CO₂ bei 800° ± 10° her. Entsprechend den Erfahrungen von GRÖBLER enthielt auch unser Präparat stets 2–2,3% überschüssigen Sauerstoff. Wir halten diesen Überschuß des Sauerstoffs deswegen für belanglos, weil einmal in Berührung mit Metall die Oxyde doch zur niedrigsten Oxydstufe reduziert werden, dann aber auch eine vollständige Fernhaltung des Sauerstoffs während des Schmelzens trotz des Einleitens von Stickstoff nicht zu erreichen ist. MnO ist käuflich nicht zu erhalten. Wir haben die Herstellungsweise mehrfach geändert, um ein möglichst reines Produkt zu erhalten. Schließlich wurde das KAHLBAUM'sche Produkt „Braunstein, gefällt, schwefelfrei“ in HCl gelöst, mit Ammoncarbonat gefällt, bis zur Cl-Freiheit ausgewaschen und das ziemlich reine Mangancarbonat im Wasserstoffstrom bei Rotglut in MnO übergeführt.

¹⁾ H. GRÖBLER, Stahl u. Eisen 87 (1927), 1984.

Analysenmethode

Die erhaltenen Metallreguli und Schlacken wurden nach den üblichen Methoden analysiert. Die Reguli wurden in HCl gelöst, mit Salpetersäure oxydiert und in der Lösung das Mangan durch Titration mit Permanganat nach VOLHARD-WOLFF titriert. Das Eisen wurde nur aus der Differenz bestimmt, da die in dem Mangan enthaltenen Verunreinigungen Si , SiO_2 und Al_2O_3 zweifellos beim Schmelzen in die Schlacke übergehen. Die mikroskopische Untersuchung der angeschliffenen Reguli ergab, wie schon früher erwähnt, keine oder nur ganz unmerkliche Schlackeneinschlüsse, so daß auch hierdurch das Resultat der Analyse nicht beeinflußt werden kann. Von den Schlacken ließen sich einige, die sehr reich an MnO und arm an aufgenommener Tonerde waren, direkt in Schwefelsäure 1:1 lösen. Die meisten mußten in einer Kaliumbisulfatschmelze im Platintiegel aufgeschlossen werden. Aus der Einwaage von metallischem Mangan läßt sich überschlägig berechnen, daß im Höchsthalle aus dessen Verunreinigung einige Zehntel Prozent SiO_2 in die Schlacke gelangen können. Auf deren Bestimmung wurde verzichtet.

Die Eisen, Mangan und Aluminium oder Magnesium als Sulfate enthaltene Lösung wurde in einem Meßkolben gegeben und in einzelnen Anteilen wurde das Mangan titrimetrisch wiederum nach VOLHARD, das Eisen ebenfalls titrimetrisch nach Reduktion mit Zinnchlorür in der üblichen Weise mit Permanganat bestimmt. Zur Bestimmung der Tonerde wurden Eisen und Aluminium nach der Acetatmethode gemeinsam vom Mangan abgetrennt und als Summe der Oxyde ausgewogen. Durch Subtraktion des titrimetrisch bestimmten Eisengehaltes ergab sich die Tonerde. Falls MgO -Tiegel verwandt waren, fand sich das Mg im Filtrat nach Fällung der übrigen Metalle mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd. Es wurde in der üblichen Weise als Pyrophosphat bestimmt.

In den ersten Schmelzen kamen die Schlackenanalysen nicht ganz auf 100%, da das anfangs hergestellte MnO nicht ganz rein war und die Beimengungen nicht mit analysiert wurden. Später lagen die Analysensummen zwischen 98—100%, den geringen Fehlbetrag schreiben wir dem Rest überschüssigen Sauerstoffs zu, der sicherlich in den vom Metallregulus entfernteren Stellen und an der Oberfläche liegenden Schlackenpartien enthalten war, während wir im Analysenresultat immer nur FeO eingesetzt haben.

Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 1, S. 106—107, enthalten. Um bei dem variablen Gehalt an Beimengungen die Konstante K stets unter gleichen Bedingungen ermitteln zu können, müssen die wesentlichen Bestandteile der Schlacke $\text{FeO} + \text{MnO}$ auf zusammen 100% umgerechnet werden. Dies ist in Spalte 11 und 12 geschehen. Spalte 13 enthält die daraus berechneten Konstanten K . In Fig. 2 sind die wesentlichen Zahlen graphisch eingetragen und zwar sind die Gleichgewichtspunkte der beiden Schmelzreihen, ausgehend von reinem

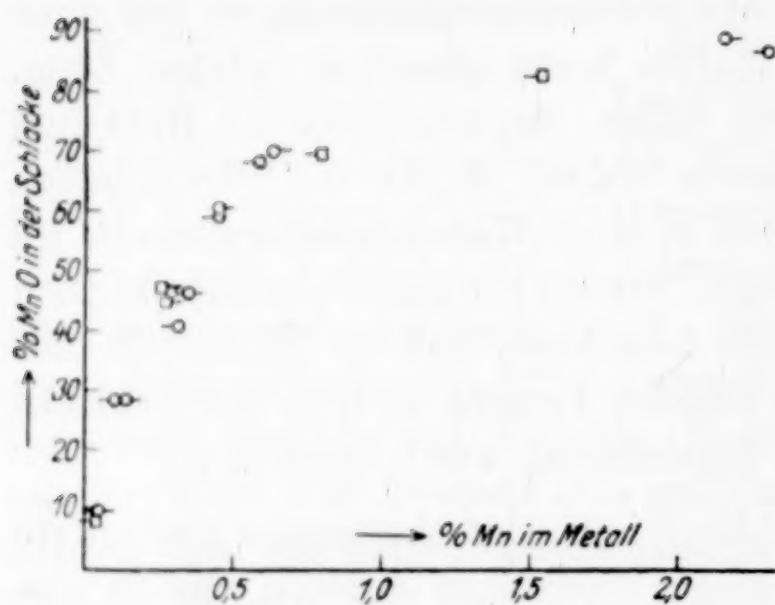


Fig. 2

achse hin. Man sieht ohne weiteres, daß die Ergebnisse von verschiedenen Ausgangsschmelzen sich sehr nahe dem gleichen Endzustand nähern. Die Schmelzen im Magnesiatiegel sind mit dem Zeichen □ versehen, die Schmelzen im Tonerdetiegel mit ○ gekennzeichnet.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Betrachtung der in Spalte 13 zusammengefaßten Werte der Konstanten K lehrt, daß die von der auf S. 100 erwähnten einfachen Formulierung geforderte Konstanz in erster Annäherung erfüllt ist. Eine Abhängigkeit der K -Werte von Art und Menge der Beimengungen von Tiegelmateriale ist nicht zu erkennen.

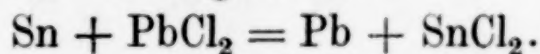
Von LORENZ und VAN LAAR¹⁾ ist der einfache Ansatz (auf S. 100) gerade für den Fall mehrerer Flüssigkeiten, der hier vorliegt, erweitert worden. Statt der idealen Gasgleichung ist die VAN DER WAALS'sche Gleichung der Berechnung der thermodynamischen Potentiale der

¹⁾ R. LORENZ u. VAN LAAR, Z. anorg. u. allg. Chem. 145 (1925), 239.

Reaktionsteilnehmer zugrunde gelegt worden. Es ergibt sich dann für unseren speziellen Fall die Formel:

$$\frac{[\text{Mn}] \cdot (\text{FeO})}{[\text{Fe}] \cdot (\text{MnO})} = K' \cdot e^u,$$

wo u eine komplizierte Funktion der Anziehungskräfte, Konzentrationen und Eigenvolumina der Moleküle der beteiligten Stoffe ist. e ist die Basis des natürlichen Logarithmensystems. Unter Zugrundelegung einigermaßen plausibel erscheinender Werte für die Anziehungskräfte und Eigenvolumina ergibt sich an Stelle der hyperbelähnlichen Kurve für das ideale Massenwirkungsgesetz eine mehrfach gekrümmte Kurve, etwa wie es in der Fig. 3 veranschaulicht ist, in der die gestrichelten Kurven A und B das ideale Massenwirkungsgesetz ($K = \text{const}$) die ausgezogene Kurve C das erweiterte Massenwirkungsgesetz für zwei flüssige Phasen nach LORENZ und VAN LAAR ($K = K' \cdot e^u$) darstellen. Die Kurve ist einer Arbeit von LORENZ, FRAENKEL und GANZ¹⁾ entnommen über das Gleichgewicht:



Aus der Fig. 3 ist deutlich zu erkennen, daß bei der erwähnten Erweiterung des Massenwirkungsgesetze die Abweichungen einen deutlich erkennbaren Gang aufweisen müßten, indem Mn-ärmere Schmelzen deutlich höhere Werte der Konstanten K , Schmelzen mittleren MnO-Gehaltes in der Schlacke deutlich niedrigere Werte von K aufweisen müßten als das Mittel. Von einem derartigen Gang ist bei uns nichts zu merken.

Allerdings hat LORENZ²⁾ in verschiedenen Arbeiten festgestellt, daß Zusätze zu einer der Phasen, Metall oder Salz bzw. Schlacke, die Wirkung haben, daß die Gleichgewichte sich dem idealen Massenwirkungsgesetze annähern, selbst dann, wenn die Zusätze noch so gering sind, daß man nicht von verdünnten Lösungen sprechen kann. Doch fallen, wie schon erwähnt, bei uns die Gleichgewichte auch der

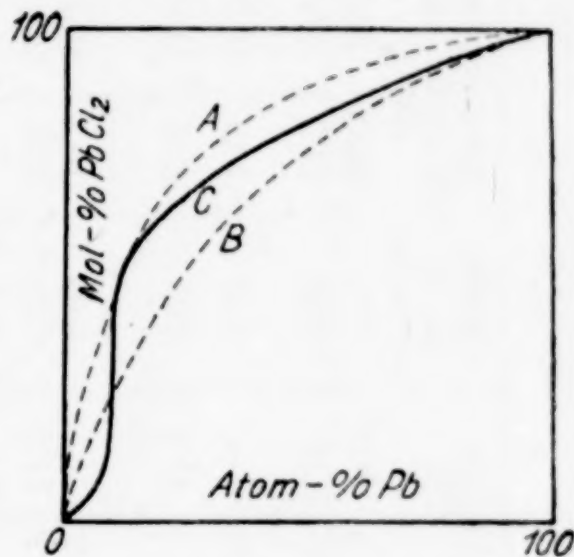


Fig. 3

¹⁾ R. LORENZ, W. FRAENKEL u. M. GANZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 153 (1926), 281.

²⁾ R. LORENZ u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1928), 1; 178 (1929), 33, 40, 337; 179 (1929), 97.

Tabelle 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Nr. des Vers.	Einwaage in g	Tiegel- art	dauer	Schmelz- temperatur	Analyse der Schlacke in %			Analyse der Schlacke auf 100% MnO + FeO		Konstante K $K \cdot 10^2$ $\frac{[\text{Mn}](\text{FeO})}{(\text{MnO})(\text{Fe})}$		Bemerkungen	
					MnO	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	% Mn im er- schmolz. Reg.				
17	0,5 g MnO 4,5 g FeO 0,5 g Al ₂ O ₃ 10,0 g Fe	Al ₂ O ₃	5	1550—1555	8,0	71,3	19,0	—	0,03	10,1	89,9	0,26	Praktisch gleiche Zusammen- setzung bzgl. FeO + MnO
18	5,0 g FeO 0,5 g Al ₂ O ₃ 9,6 g Fe 0,4 g Mn	Al ₂ O ₃	3	1560	8,0	71,0	19,0	—	0,03	10,1	89,9	0,26	
20	4,5 g FeO 0,5 g MnO 10,0 g Fe	MgO	6	1550—1560	8,7	86,3	—	5,1	0,035	9,2	90,8	0,34	
15	4,4 g FeO 1,9 g MnO 10,0 g Fe	Al ₂ O ₃	5	1550—1555	22,2	56,7	20,0	—	0,115	28,2	71,8	0,28	desgl.
16	5,0 g FeO 0,5 g Al ₂ O ₃ 7,0 g Fe 1,2 g Mn	Al ₂ O ₃	5	1555	21,2	53,9	21,5	—	0,13	28,2	71,8	0,33	
7	4,3 g FeO 4,3 g MnO 4,3 g Fe	Al ₂ O ₃	5	1550	28,5	42,0	23,0	—	0,31	40,5	59,5	0,46	
8	5,6 g FeO 2,4 g MnO 2,9 g Fe 1,4 g Mn	Al ₂ O ₃	5	1550	33,8	39,0	23,0	—	0,35	46,5	53,5	0,40	desgl.
24	4,8 g FeO 1,2 g MnO 4,6 g Fe 1,4 g Mn	MgO	5	1555—1560	44,8	51,1	—	3,5	0,28	46,8	53,2	0,32	

25	wie 24 + 0,9 g Al ₂ O ₃	MgO	5	1560	Nicht analysiert. Als Analyse wurde die Analyse v. 24 gewählt				0,29	46,8	53,2	0,33	}	desgl.	
26	wie 24 + 0,6 g MgO	Al ₂ O ₃	7	1555—1560	32,9	37,6	22,0	6,5	0,25	46,7	53,3	0,29			
19	2,9 g FeO 5,5 g MnO 4,2 g Fe	Al ₂ O ₃	3	1555	43,5	30,1	24,0	—	0,42	59,1	40,9	0,29	}		
10	5,6 g FeO 2,8 g MnO 2,1 g Fe 2,2 g Mn	Al ₂ O ₃	5	1550—1560	39,0	26,5	25,0	—	0,45	59,5	40,5	0,31			
11	1,6 g FeO 6,3 g MnO 4,0 g Fe	Al ₂ O ₃	5	1565	42,5	20,0	30,0	—	0,56	68,0	32,0	0,27	}		
12	4,8 g FeO 3,3 g MnO 1,7 g Fe 2,5 g Mn	Al ₂ O ₃	3,5	1565	44,0	19,0	29,0	—	0,64	70,0	30,0	0,28			
22	1,2 g FeO 4,8 g MnO 6,0 g Fe	MgO	5	1560	60,2	26,7	—	11,2	0,79	69,4	30,6	0,35	}		
21	0,5 g FeO 4,5 g MnO 10,0 g Fe	MgO	5	1560	62,8	12,8	—	21,0	1,54	83,0	17,0	0,32			
13	0,4 g FeO 7,3 g MnO 4,0 g Fe	Al ₂ O ₃	5	1560	54,5	8,2	28,0	—	2,30	87,0	13,0	0,35	}		desgl.
14	3,9 g FeO 3,9 g MnO 1,3 g Fe 2,8 g Mn	Al ₂ O ₃	5	1575	60,0	7,4	25,0	—	2,15	89,0	11,0	0,27			

Mittel: $0,0032 \pm 0,0005$

Schmelzen mit ganz geringen Mengen von Zusätzen völlig mit denen, die mehr Zusätze enthalten, zusammen, so daß es unwahrscheinlich ist, daß der erwähnte Einfluß hier wirksam ist. Wir glauben daher, hier und auch bei weiteren Arbeiten auf diesem Gebiet mit der ersten Näherung, d. h. mit dem idealen Massenwirkungsgesetz auskommen zu können.

Was nun die absolute Größe unserer Konstanten K angeht, so stimmt sie befriedigend mit einzelnen früheren Beobachtungen von OBERHOFFER und SCHENCK¹⁾ überein, die sich allerdings über einen wesentlich kleineren Konzentrationsbereich erstreckten, nämlich von 0,13—0,35% Mn und die außerdem mit einer gewissen Unsicherheit behaftet waren, weil bei den von ihnen benutzten Tiegeln (MgO-Tiegel der Berliner Porzellanmanufaktur, die nicht besonders hoch gebrannt waren), die an sich schon geringen Schlackenmengen von der Tiegelwandung aufgesogen wurden, so daß nur in vereinzelten Fällen einige Milligramm zu einer Art Mikroanalyse blieben.

Für derartige Berechnungen werden meist Mol- oder Atomprozent zugrunde gelegt, wir glauben, uns hier diese Rechenarbeit sparen zu können, da bei den fast gleichen Atomgewichten von Eisen und Mangan ein ins Gewicht fallender Unterschied nicht zu erwarten ist. Die theoretische Berechnung der Konstanten K , die auf einem von LE CHATELIER²⁾ angegebenen Wege mehrfach und zuletzt von H. SCHENCK³⁾ unter Zugrundelegung des NERNST'schen Wärmesatzes und der neuesten Messungen des Wärmeinhaltes der beteiligten Stoffe durchgeführt sind, ergibt einen beträchtlich, etwa 20fach niedrigeren Wert, nämlich 0,00016 für 1552°⁴⁾, als der von uns gefundene. Die Ansätze für Wärmeinhalt und Schmelzwärme der beteiligten Stoffe scheinen doch noch nicht die genügende Genauigkeit zu besitzen. Eine andere Erklärung für die Abweichung könnte man in der auch von LORENZ⁵⁾ beobachteten Tatsache erblicken, daß Zusätze, hier also MgO und Al₂O₃, das Verhältnis der Edelkeit der beteiligten Metalle verschieben können. Unsere Beimengungen von MgO und Al₂O₃ bewegen sich bei Al₂O₃ zwischen

¹⁾ P. OBERHOFFER u. H. SCHENCK, Stahl u. Eisen 47 (1927), 1526.

²⁾ LE CHATELIER, Rev. Mét. 9 (1912), 513.

³⁾ H. SCHENCK, Arch. f. Eisenhüttenwesen 4 (1930/31), 319.

⁴⁾ K_{Mn} bei SCHENCK ist $\frac{[\text{Mn}] \cdot (\text{FeO})}{(\text{MnO})}$. Wir haben $K = \frac{[\text{Mn}] \cdot (\text{FeO})}{[\text{Fe}] \cdot (\text{MnO})}$ gesetzt, so daß SCHENCK's Zahlen stets durch $[\text{Fe}] = (\text{etwa}) 100$ zu dividieren sind.

⁵⁾ R. LORENZ, wie Anm. 2, S. 105.

einem Sechstel und einem Drittel Mol Al_2O_3 und bei MgO zwischen 0,075 und 0,43 Mol, jedesmal bezogen auf 1 Mol $\text{FeO} + \text{MnO}$. Wo LORENZ eine Verschiebung des Gleichgewichts bzw. der Edelkeit der Metalle beobachtet hat, war dies bei seinen kleinsten Zusätzen zur Salzphase — er setzte $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3 und 4 Mol Alkalichlorid auf ein Mol $\text{PbCl}_2 + \text{CdCl}_2$ zu —, schon deutlich merkbar. Falls unsere Zusätze eine solche Wirkung gehabt hätten, hätte diese bei der doch immerhin recht verschiedenen Größe der Zusätze merkbar sein müssen. Aus unseren Versuchsergebnissen ist aber ersichtlich, daß weder die Tiegelart, Al_2O_3 und MgO , noch auch die davon in die Schlacke übergegangene Menge, schwankend zwischen 4—30%, irgendeinen erkennbaren Einfluß auf die Konstante hat. Ein solcher Einfluß könnte auch direkt chemisch kaum bedingt sein, indem nämlich MgO nach R. SCHENCK¹⁾ keinerlei Verbindungen mit FeO und MnO bildet, Tonerde allerdings eine Verbindung $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ bildet, von der man aber wohl annehmen darf, daß sie nicht allzufest gebunden ist, und im Schmelzfluß weitgehend, wenn nicht gar vollständig dissoziiert ist. Über eine Verbindung zwischen MnO und Al_2O_3 ist nichts bekannt; bei der Ähnlichkeit zwischen FeO und MnO wird sie, falls überhaupt vorhanden, von ähnlicher Festigkeit wie die beim FeO sein, und infolgedessen in Mischungen beider Oxyde sich noch weniger störend bemerkbar machen, da beide Komponenten im gleichen Sinne von einer solchen Verbindungsbildung beeinflußt werden. Es ist interessant, in dieser Hinsicht unsere Resultate mit denen zweier nach dem Ableben von R. LORENZ aus dessen Institut veröffentlichten Arbeiten von H. ZUR STRASSEN²⁾ über das Gleichgewicht von Eisen und Nickel und ihren Silikaten im Schmelzfluß und deren Beeinflussung durch Schwefel zu vergleichen. ZUR STRASSEN findet, daß bei der alleinigen Anwesenheit von Metasilikat (neben etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ Mol Verunreinigungen durch Al_2SiO_5 aus dem Tiegelmateriale) das ideale Massenwirkungsgesetz die Versuchsergebnisse vollständig befriedigend wiedergibt, daß ferner ein Zusatz des als indifferent angenommenen Magnesiummetasilikats keinerlei Veränderungen der Konstante verursacht. Endlich wird aus einigen, allerdings nicht ganz einwandfreien Versuchen geschlossen, daß auch in einer Schmelze aus Orthosilikat und ebenso bei einem Zusatz von einem Mol SiO_2 zur Metasilikatschmelze und endlich bei Zusatz von Al_2O_3 und CaO keine

¹⁾ R. SCHENCK, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 1.

²⁾ H. ZUR STRASSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930), 209; 200 (1931), 46.

merkliche Verschiebung des Gleichgewichts eintritt, während ein Zusatz von TiO_2 und ein Zusatz von Schwefel das FeO gegenüber dem NiO edler werden läßt. ZUR STRASSEN deutet das Resultat so, daß schon der Zusatz von $\frac{1}{2}$ Mol SiO_2 auf 1 Mol $\text{FeO} + \text{NiO}$ (Orthosilikat) die maximale Verschiebung gegenüber den reinen Oxyden hervorruft, so daß weiterer SiO_2 -Zusatz nur noch als indifferentes Verdünnungsmittel wirkt. Wir werden weiter unten eine andere Deutung vorschlagen.

Eine weitere Stütze für unsere Vermutung, daß in unserem Falle (Eisen-Mangangleichgewicht) diese Beimengungen keinen Einfluß auf die Konstante ausüben, bildet die kürzlich von G. TAMMANN und W. OELSEN¹⁾ veröffentlichte Abhandlung: Über die Verteilung der Eisenbegleiter zwischen Stahlbad und Schlacke bei der Stahlerzeugung. Aus etwa 460 vollständigen Analysen für die Verteilung des Mangans zwischen Schlacke und Metallbad, bei den verschiedensten technischen Verfahren, saures und basisches Siemens-Martinverfahren, Bessemer- und Thomasprozesse, und der verschiedensten Autoren ist der zu unserem reziproke Wert der Konstanten K errechnet worden. Naturgemäß ist dabei der Bereich der Schwankungen ein erheblich größerer, da sämtliche Begleiter des technischen Eisens im Metall und in der Schlacke, außerdem erhebliche Mengen Kalk und sehr häufig Phosphor anwesend sind, und endlich nicht immer notwendig Gleichgewicht vorliegen muß. Die Einzelwerte eines einzelnen Autors, der natürlich stets unter gleichen Bedingungen gearbeitet hat, schwanken im besten Falle wie 1:1,5, im ungünstigsten Falle wie 1:7. Die aus den Analysen je eines einzelnen Autors berechneten Mittelwerte schwanken auf unsere Konstante umgerechnet, zwischen 0,0083—0,00074. Dabei ist bemerkenswert, daß nur die Werte beim Thomasverfahren, also bei Anwesenheit merklicher Phosphormengen gewonnene Analysen, merklich höhere K -Werte liefern, als unsere Bestimmungen im fast reinen System. Kleinere Werte als bei uns ergeben sich bei dem sauren Verfahren, Bessemer- oder saures Siemens-Martinverfahren, während die basischen Verfahren fast genau dieselben K -Werte, wie wir sie finden, liefern.

Wir schließen daraus, daß die Beimengungen von Calciumsilikat und vielleicht auch noch freiem Kalk bei den basischen Verfahren, lediglich als Lösungsmittel wirken, ohne die Reaktion wesentlich zu

¹⁾ G. TAMMANN u. W. OELSEN, Arch. f. Eisenhüttenwesen 59 (1931), (1931/32), 75.

beeinflussen. Das würde also auch bedeuten, daß die Mengen an MnO und FeO, die in der Schlacke vorhanden sind, durchweg als „freies“ MnO und FeO zu betrachten sind. Beim sauren Verfahren ist wegen des Überschusses an SiO_2 ein größerer Teil der Oxyde FeO und vor allem MnO, das eine stärkere Affinität zu Kieselsäure besitzt, als Silikat gebunden, und demnach „nicht frei“. Infolgedessen wird Mn schwerer reduziert, $[\text{Mn}]$ kleiner und damit auch die Konstante kleiner. Genau die gleiche Beobachtung haben wir bereits bei einigen Schmelzen, die wir mit SiO_2 -Zusatz erschmolzen haben, gemacht. Im Zusammenhang mit den Beobachtungen von ZUR STRASSEN möchten wir unsere sowie TAMMANN's und OELSEN's Befunde so deuten, daß die Gleichgewichte im reinen System FeO/MnO-Fe/Mn das ideale Massenwirkungsgesetz befolgen. Sie werden durch indifferenten Beimengungen ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, Calcium- und Magnesiumsilikat) nicht wesentlich beeinflusst. Ein Zusatz von SiO_2 beeinflusst die Gleichgewichte hingegen wohl. Jedoch möchten wir darin nicht eine Verschiebung der gegenseitigen Edelkeit der Metalle Fe und Mn sehen, sondern wir halten diese Verschiebung für dadurch begründet, daß MnO wesentlich stärker durch SiO_2 zu Silikat gebunden wird, als FeO, so daß die Menge des freien MnO relativ stärker vermindert wird, als die des freien FeO. Ein Zusatz von Ca- oder Mg-Silikat würde dann deshalb nicht auf das Gleichgewicht einwirken, weil die Bindung der Kieselsäure an die Oxyde CaO und MgO so fest ist, daß im Schmelzfluß keine wesentlichen Mengen freie SiO_2 vorhanden sind, die das Fe/Mn-Gleichgewicht verschieben könnten. Dem scheint zunächst der Befund von ZUR STRASSEN¹⁾ zu widersprechen, daß von $\frac{1}{2}$ —2 Mol wechselnde Mengen SiO_2 auf ein Mol $\text{FeO} + \text{NiO}$ keinen Einfluß auf das Eisen-Nickelgleichgewicht ausüben. ZUR STRASSEN deutet dies so, daß in der Silikatschmelze die Metasilikate FeSiO_3 und NiSiO_3 nur in verschwindenden Konzentrationen, daß dagegen höchstens kieselsäureärmere Verbindungen (Orthosilikate?) existieren können. In der letzten Arbeit schließt er aus seinen Befunden weiter, daß zumindest Nickelsilikat in der Schmelze weitgehend in NiO und SiO_2 dissoziiert ist. Wir schließen nun weiter, daß Eisen und Nickel, die in allen Eigenschaften einander viel mehr ähneln, als Eisen und Mangan, in bezug auf die Basizität ihrer Oxydule einander so ähnlich sind, daß beide praktisch im gleichen Maße von der Bindung zu Silikat betroffen werden, d. h. daß beide

¹⁾ H. ZUR STRASSEN, l. c.

Silikate praktisch gleich und zwar stark dissoziiert sind. Das erklärt die fehlende Beeinflussung der NiO-FeO-Gleichgewichte durch den SiO₂-Gehalt der Schmelze. Manganoxydul würde in Silikatschmelzen merklich fester an SiO₂ gebunden sein als FeO, so daß in dem MnO-FeO-Gleichgewicht eine Beeinflussung durch den SiO₂-Gehalt der Schmelze verständlich wäre.

Diese und die übrigen hier genannten Beobachtungen und Schlüsse werden augenblicklich von uns einer Prüfung unterzogen.

Zusammenfassung

1. Das Gleichgewicht $\text{FeO} + \text{Mn} = \text{MnO} + \text{Fe}$ im schmelzflüssigen Zustand bei 1550—1560° wurde in Tiegeln aus Al₂O₃ und MgO untersucht. Die als Beimengungen in die Schmelze eingehenden Mengen des Tiegelmaterials erwiesen sich als nicht störend.

2. Aus den erhaltenen Ergebnissen wird die Massenwirkungsgesetzkonstante $K = \frac{[\text{Mn}] \cdot (\text{FeO})}{[\text{Fe}] \cdot (\text{MnO})}$, ausgedrückt in Prozentgehalten, zu $0,0032 \pm 0,0005$ ermittelt.

3. Damit erweist sich das ideale Massenwirkungsgesetz und zugleich auch der NERNST'sche Verteilungssatz für die beteiligten Metalle und Oxyde zwischen Metall und Schlacke in diesem Fall als gültig.

4. Es wird der Einfluß von zufälligen und absichtlichen Beimengungen auf dieses Gleichgewicht im Zusammenhang mit anderen Arbeiten über ähnliche Probleme diskutiert.

5. Dabei ergeben sich Schlußfolgerungen über die Dissoziation von Metallsilikat in Metalloxyd und Kieselsäure im Schmelzfluß, die weiter geprüft werden sollen.

Die Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule stellte bereitwilligst Mittel für diese Arbeit zur Verfügung, für die herzlichst gedankt sei.

Aachen, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule, im Oktober 1931.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Oktober 1931.

Beiträge zur Kenntnis des Bleikammerprozesses

I. Über das System Nitrosylschwefelsäure, Schwefelsäure und Wasser

Von E. BERL und H. H. SAENGER¹⁾

Mit 11 Figuren im Text

Die Nitrosylschwefelsäure, welche von LUNGE und BERL²⁾ als wichtiges Zwischenprodukt des Bleikammerprozesses erkannt worden ist, erleidet bei der Auflösung in wasserhaltiger Schwefelsäure eine Zersetzung, deren Ausmaß von der Temperatur, von der Menge der gelösten Nitrosylschwefelsäure und von dem Wassergehalt der Schwefelsäure abhängig ist. HANTZSCH und BERGER³⁾ haben an Hand von spektrographischen Untersuchungen gezeigt, daß Nitrosylschwefelsäure nur in 100%iger Schwefelsäure vollkommen beständig ist. Schon geringer Wassergehalt der Schwefelsäure bedingt eine Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure. Bei Auflösung in 57,7%iger Schwefelsäure — diese entspricht dem Hydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ — ist sie vollständig hydrolysiert. Einen klaren Einblick in den Mechanismus des Bleikammerprozesses liefern Dampfdruckmessungen an Nitrosylschwefelsäurelösungen in wäßrigen Schwefelsäuren.

Auf dynamischem Wege hat SOREL⁴⁾ die Nitrosepardrucke solcher Lösungen gemessen. LUNGE, ZALOZIECKI und MARCHLEWSKI⁵⁾ haben diese Ergebnisse durch Messungen an Schwefelsäure von 54—60° Bé mit einem Gehalt von 1—50 g Stickstofftrioxyd je Liter in dem Temperaturbereich von 50—80° vervollkommenet. Für eine vollständige Erfassung der Dampfdruckverhältnisse der Nitrose im Bleikammerprozeß reichen diese Ergebnisse nicht aus, da die durchgemessenen Bereiche von Temperatur und Konzentration zu klein sind und die angewandte Methode nur eine Genauigkeit von 1—2° zuließ.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation des einen von uns.

²⁾ G. LUNGE u. E. BERL, s. u. a. Z. f. angew. Chem. (II) 20 (1907), 1713.

³⁾ A. HANTZSCH und K. BERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 321.

⁴⁾ SOREL s. LUNGE, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation 1, 343.

⁵⁾ G. LUNGE, Z. angew. Chemie 4 (1891), 37.

MATSUI¹⁾ hat auf statischem und dynamischem Wege Dampfdrucke nitroshaltiger Schwefelsäuren gemessen. Den Untersuchungen von SANFOURCHE und RONDIER²⁾ liegt eine dynamische Methode zugrunde. Diese Messungen stehen mit den Vorgängen des Bleikammerprozesses in lockerem Zusammenhang, da nur das Temperaturintervall von 0—60° erfaßt wird und der Nitroshgehalt der untersuchten Lösungen größtenteils geringer ist als der der technisch angewandten Nitrosen.

In vorliegender Arbeit werden die Dampfdrucke nitroshaltiger Schwefelsäuren auf statischem Wege gemessen. Die Konzentration der Nitrosylschwefelsäure wird von 0—0,5 Mol je Liter variiert. Die untersuchten Schwefelsäuren sind 64—80%ig, entsprechend 51 bis 61° Bé. Der erfaßte Temperaturbereich ist von 30—150° ausgedehnt, sodaß die Ergebnisse sowohl für die Vorgänge in der Kammer als auch im Gloverturn Geltung haben. Bei den Messungen ist besonderer Wert darauf gelegt, den zeitlichen Verlauf der Zersetzung zu beobachten, der bei der dynamischen Methode nicht zum Ausdruck kommt.

Experimenteller Teil

Die als Lösungsmittel dienende Schwefelsäure muß frei von jeglichen Verunreinigungen sein. Die Schwefelsäure der Firma MERCK-Darmstadt (pro analysi) genügt im allgemeinen dieser Anforderung. Sie wurde stets auf Reinheit geprüft.³⁾

Die Nitrosylschwefelsäure wurde durch Einleiten von SO₂ in rauchende Salpetersäure hergestellt. Die Kristalle wurden über konzentrierter Schwefelsäure, sowie über Phosphorpentoxyd getrocknet. Lösungen in Schwefelsäure, welche weniger als 70% H₂SO₄ enthalten, werden sowohl bei ihrer Herstellung, als auch bei ihrer Aufbewahrung auf — 15° gekühlt, da die Nitrosylschwefelsäure in diesen Lösungen zur Zersetzung neigt. Mischungen von Salpetersäure und Schwefelsäure werden durch Zugabe von 100%iger Salpetersäure zu wäßriger Schwefelsäure hergestellt, durch Zufügen von Kammerkristallen wird die gewünschte Konzentration an Nitrosylschwefelsäure erhalten. Die Herstellung der 100%igen Salpetersäure erfolgt nach BERL und SAMTLEBEN.⁴⁾ Die Analyse

¹⁾ M. MATSUI, Journ. Soc. chem. Ind. Japan **30** (1927), 134.

²⁾ A. SANFOURCHE und L. RONDIER, Bull. **43** (1928), 815.

³⁾ G. LUNGE, Handb. d. Schwefelsäurefabrikation. 4. Aufl. 397.

⁴⁾ E. BERL u. O. SAMTLEBEN, Z. angew. Chemie **35** (1922), 201.

geschah durch Nitrometerbestimmung nach LUNGE¹⁾, sowie durch Titration mit Natronlauge und Permanganat. Alle Ergebnisse sind auf Mol je Liter Lösungsmittel bei 15,0° berechnet.

Zu den Messungen dienten Glasfedermanometer nach SCHEFFER und TREUB²⁾. Die verwendeten Manometer gestatteten eine Ablesung von 0,1 mm Hg, bei konzentrierten Säuren wurden solche mit 0,03 mm Empfindlichkeit benutzt.³⁾ Bei den angewandten Temperaturen (bis 150°) war keine Beeinträchtigung der Elastizität der Glasfedern zu beobachten. Die auf Kompensation beruhende Versuchsanordnung ist früher⁴⁾

beschrieben worden. Im Gegensatz zu jener Apparatur wurde der Raum *a*, welcher die zu untersuchende Lösung aufnimmt, nach dem Evakuieren bei *b* zugeschmolzen (vgl. Fig. 1).

Mittels eines langstieligen Trichters wird die Nitrose durch die Einschnürung *b* in das saubere und trockene Gefäß *a* eingefüllt. Ein Druckschlauch verbindet *b* mit der sorgfältig getrockneten Apparatur. Das Manometer wird mit dem Schliff *d* fest in die Apparatur eingefügt. Nachdem die Hähne so gestellt sind, daß Manometer- und Kompensationsraum miteinander verbunden sind, die Pumpe jedoch abgeschlossen ist, wird *a* auf - 50° gekühlt. Dann wird die Zuleitung zur Pumpe — es wurde eine dreistufige Quecksilberdiffusionspumpe

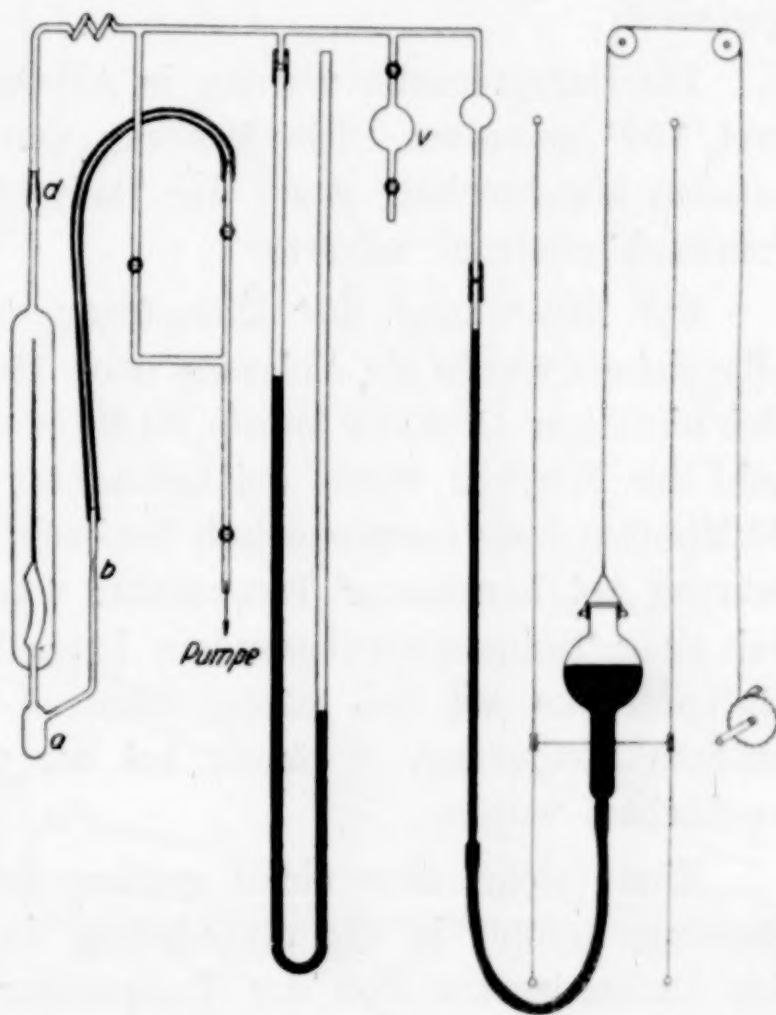


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Dampfdruckmessung nitroshaltiger Schwefelsäure

¹⁾ BERL-LUNGE, Taschenbuch für die anorgan.-chemische Großindustrie (1930), 183.

²⁾ F. E. C. SCHEFFER u. J. P. TREUB, Z. phys. Chem. 81 (1913), 308.

³⁾ Die Manometer wurden von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Oppau durch Herrn Dir. Dr. MITTASCH freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

⁴⁾ E. BERL u. H. H. SAENGER, Wiener Monatshefte, WEGSCHEIDER-Festschrift (1929), 1036.

benutzt — geöffnet und dadurch die Apparatur evakuiert. Nach Prüfung auf Dichtigkeit wird das Kühlbad durch ein Wasserbad von $+30^{\circ}$ ersetzt. Wenn keine Luftblase mehr aus der Lösung aufsteigt, wird wiederum auf -50° gekühlt und abgeschmolzen.

Das Manometer wird bis fast zur Nadelspitze in einen mit Rührwerk versehenen Thermostaten getaucht, welcher ein dünnflüssiges, hochsiedendes Maschinenöl enthält. Die Badtemperatur wird auf $\pm 1/10^{\circ}$ konstant gehalten. Die Ablesung erfolgt mit einem Normalthermometer, dessen $1/5^{\circ}$ -Teilung eine Ablesegenauigkeit von $\pm 1/10^{\circ}$ gestattet.

Die Dampfdrucke wurden in Abständen von 10° zwischen 30° und 150° gemessen. Die Messung wurde bei niedrigeren Temperaturen abgebrochen, wenn der Dampfdruck der Lösung sich dem Atmosphärendruck näherte.

Zur Einstellung des Dampfdruckes genügten 10 Minuten, im allgemeinen wurde die Ablesung nach 15—20 Minuten vorgenommen. Bei niedrigen Drucken wurde 30 Minuten gewartet. Bei der Mehrzahl der Nitrosen wurde bei konstanter Temperatur die Zersetzung 30 Minuten lang manometrisch beobachtet. Ein Endpunkt der Zersetzung bei konstanter Temperatur war nicht festzustellen. Wenn bei einer Temperatur besonders lange verweilt wird, erfahren die Dampfdrucke bei den nächst höheren Temperaturen eine um so größere Steigerung, je länger bei der vorhergehenden Temperatur beobachtet wurde.

Eine solche über einen großen Zeitraum hinaus ausgedehnte Messung kommt in der graphischen Darstellung der Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur in einer senkrechten Verschiebung der Kurve zum Ausdruck (siehe Fig. 11, links, Kurve f).

Wenn man nach Erreichen der Höchsttemperatur von 150° , bei welcher abgelesen wurde, den Dampfdruck mit fallender Temperatur beobachtet, stellt man fest, daß die sich dabei einstellenden Drucke höher liegen, als sie bei steigender Temperatur beobachtet wurden. Dieser Unterschied ist um so größer, je tiefer man unter die Höchsttemperatur kommt. Diese Anomalie ist darauf zurückzuführen, daß die beim Erwärmen stattgefundene Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure nicht vollständig durch Abkühlung rückgängig gemacht werden kann. Beispielsweise wurde mit steigender Temperatur bei 80° ein Dampfdruck von 82,6 mm für eine Lösung von 0,453 Mol SO_5NH in 70%iger Schwefelsäure gemessen. Nach Er-

reichen der Höchsttemperatur von 140° wurde abgekühlt und bei 80° der Dampfdruck mit 87,5 mm bestimmt.

Zur Untersuchung gelangten Schwefelsäuren mit 64,00, 67,00, 68,50, 70,00, 73,28, 75,65, 78,04 und 80,00 Gewichtsprozenten H_2SO_4 . Bei den Säuren mit 67,00, 75,65, 78,04% H_2SO_4 wurde auch der Dampfdruck für 0,1 molare Lösungen von Salpetersäure einerseits, Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure andererseits bestimmt.

Aus dem gemessenen Dampfdruck der Nitrose und dem der nitrosefreien Schwefelsäure läßt sich der Partialdruck der nitrosen Gase mit unbedingter Genauigkeit nicht berechnen, da weder die molekulare Dampfdruckerniedrigung der verschiedenen wasserhaltigen Schwefelsäuren noch die elektrolitische Dissoziation der Nitrosylschwefelsäure und deren Temperaturabhängigkeit, bekannt sind. Der in den Figuren

angegebene Partialdruck ($P - p$) stellt jedoch den Partialdruck der nitrosen Gase mit hinreichender Genauigkeit dar, weil die Einflüsse von Dampfdruckerniedrigung und elektrolitischer Dissoziation gegenüber dem hohen Partialdruck der nitrosen Gase in den Hintergrund treten.

Aus den gemessenen Werten sind die in Tab. 1—8 wiedergegebenen Dampfdrucke graphisch interpoliert worden. Eine nomographische Darstellung der gleichen Ergebnisse ist in den Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden von BERL-LUNGE Band II, 8. Auflage wiedergegeben.

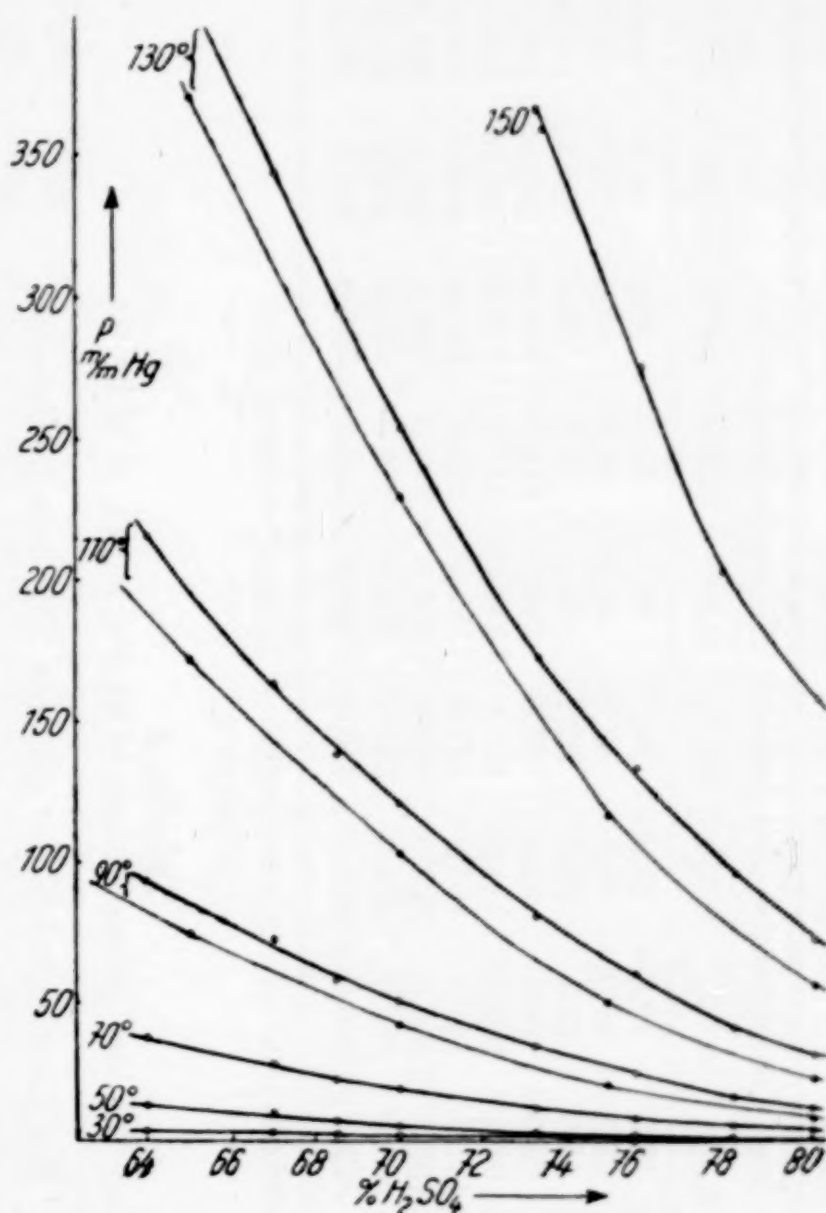


Fig. 2. Dampfdrucke der Schwefelsäure in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Schwefelsäure

Tabelle 5
Konzentration der Schwefelsäure = 73,28% = 57,0° Bé

Temp. ^o	Mol-Konzentration der gelösten Nitrosylschwefelsäure														
	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,175	0,200	0,250	0,300	0,350	0,400	0,450	0,500
30	0,9	1,1	1,2	1,2	1,3	1,3	1,4	1,5	1,6	1,8	2,0	2,2	2,5	2,7	2,9
40	1,6	1,8	1,9	2,1	2,2	2,4	2,5	2,6	2,7	2,9	3,0	3,2	3,3	3,5	3,6
50	3,5	3,8	4,0	4,3	4,5	4,7	4,8	5,0	5,1	5,4	5,6	5,9	6,1	6,3	6,6
60	6,7	7,0	7,3	7,6	7,9	8,2	8,4	8,7	8,9	9,4	9,7	10,1	10,3	10,6	10,9
70	11,6	12,1	12,6	13,1	13,7	14,2	14,7	15,1	15,5	16,2	16,9	17,3	17,6	17,9	18,1
80	20,1	21,1	22,1	22,9	23,6	24,2	24,8	25,3	25,8	26,8	27,8	28,9	29,9	30,9	31,8
90	32,5	34,3	35,7	37,0	38,0	39,0	40,0	40,8	41,7	43,5	45,3	47,1	48,8	50,5	52,2
100	51,8	55,3	57,5	59,4	61,0	62,4	63,7	64,9	66,1	68,3	70,7	73,0	75,2	77,5	79,7
110	80,7	82,8	85,6	87,0	89,2	91,5	93,6	95,2	97,8	100,5	103,0	105,5	108,0	110,5	113,0
120	122,2	125,2	128,7	131,5	134,5	137,4	140,1	143,0	145,5	151,3	157,0	162,6	168,5	174,0	180,0
130	177,3	182,0	187,0	191,0	195,0	199,0	202,5	206,3	210,0	217,0	224,0	231,5	239,5	247,0	255,0
140	254,6	260,5	266,5	272,0	277,5	282,5	287,5	292,2	297,0	306,0	315,0	324,0	332,5	341,5	350,0
150	358,7	366,0	372,5	380,0	387,0	394,5	402,0	409,0	415,6	428,0	440,0	451,0	461,0	471,0	482,0

Tabelle 6
Konzentration der Schwefelsäure = 75,65% = 58,5° Bé

Temp. ^o	Mol-Konzentration der gelösten Nitrosylschwefelsäure														
	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,175	0,200	0,250	0,300	0,350	0,400	0,450	0,500
30	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0	1,1	1,2	1,3	1,3
40	1,4	1,4	1,4	1,5	1,5	1,5	1,6	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3
50	2,6	2,7	2,7	2,8	2,8	2,9	2,9	3,0	3,1	3,2	3,4	3,6	3,7	3,9	4,1
60	4,9	5,0	5,1	5,1	5,2	5,3	5,4	5,5	5,6	5,9	6,1	6,4	6,7	7,0	7,3
70	8,7	8,9	9,0	9,1	9,3	9,4	9,6	9,8	10,0	10,3	10,7	11,1	11,5	12,0	12,5
80	14,7	14,8	15,0	15,2	15,5	15,8	16,2	16,5	16,9	17,7	18,4	19,1	19,9	20,6	21,4
90	24,3	24,7	25,1	25,5	26,0	26,4	26,9	27,4	27,9	28,8	29,8	30,9	32,0	33,2	34,4
100	39,1	39,6	40,0	40,5	41,1	41,7	42,3	42,9	43,6	45,0	46,5	48,2	50,1	52,0	54,0
110	60,3	61,3	62,2	63,3	64,5	65,5	66,5	67,6	68,7	71,0	73,5	75,6	78,0	80,5	83,0
120	91,4	92,8	94,0	95,4	96,7	98,3	99,8	101,5	102,8	105,7	108,7	112,0	115,0	118,2	121,6
130	134,6	137,3	139,6	141,7	143,5	145,6	147,5	149,5	151,5	155,6	159,8	164,0	168,5	173,0	177,3
140	194,2	197,5	200,5	203,5	206,4	209,5	212,0	215,0	218,0	224,0	230,0	236,0	241,5	247,5	253,5
150	277,6	283,0	286,5	290,0	294,0	298,0	302,0	305,5	309,0	317,0	324,0	332,0	340,0	347,5	355,0

Tabelle 7
Konzentration der Schwefelsäure = 78,04% = 60,0° Bé

Temp.°	Mol-Konzentration der gelösten Nitrosylschwefelsäure										
	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,175	0,200	0,250	0,500
30	0,4	0,5	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8
40	0,8	1,0	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,4
50	1,5	1,7	1,9	2,0	2,0	2,0	2,0	2,1	2,1	2,1	2,5
60	2,9	3,1	3,3	3,4	3,5	3,5	3,6	3,7	3,7	3,8	4,6
70	5,2	5,5	5,8	5,9	6,1	6,2	6,3	6,4	6,5	6,8	8,1
80	9,3	9,7	10,0	10,2	10,4	10,6	10,8	10,9	11,1	11,4	13,3
90	15,6	16,0	16,3	16,6	16,9	17,1	17,3	17,7	18,0	18,6	21,6
100	25,6	26,2	26,6	27,0	27,5	27,9	28,3	28,7	29,1	29,8	33,8
110	40,9	41,7	42,4	43,1	43,6	44,2	44,8	45,4	46,1	47,3	53,0
120	63,7	64,6	65,5	66,3	67,2	68,1	68,8	69,6	70,4	71,8	81,1
130	95,9	97,0	98,2	99,2	100,3	101,4	102,5	103,6	104,7	107,1	119,5
140	141,3	143,1	144,8	146,3	147,8	149,3	150,7	152,2	153,7	156,7	171,8
150	203,4	206,1	208,6	210,9	213,1	215,3	217,4	219,5	221,7	226,0	245,6

Tabelle 8
Konzentration der Schwefelsäure = 80,02% H₂SO₄ = 61,0° Bé

Temp.°	Mol-Konzentration der gelösten Nitrosylschwefelsäure										
	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,175	0,200	0,250	0,500
30	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
40	0,4	0,5	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,9
50	0,8	1,0	1,2	1,3	1,4	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,8
60	1,7	2,0	2,2	2,4	2,6	2,7	2,7	2,8	2,9	3,0	3,3
70	3,4	3,7	4,0	4,2	4,5	4,6	4,8	4,9	5,0	5,3	5,9
80	6,5	6,9	7,2	7,5	7,8	8,1	8,3	8,5	8,6	8,9	9,8
90	11,5	11,8	12,1	12,4	12,7	12,9	13,2	13,4	13,6	14,1	16,0
100	18,8	19,2	19,6	20,0	20,4	20,8	21,1	21,5	21,9	22,6	25,7
110	30,9	31,2	31,5	31,9	32,3	32,7	33,1	33,6	34,1	35,0	39,8
120	48,0	48,4	48,8	49,2	49,6	50,1	50,6	51,1	51,7	52,9	60,5
130	72,6	73,3	74,0	74,7	75,4	76,1	76,9	77,7	78,4	80,1	88,8
140	108,7	109,9	111,0	112,3	113,5	114,7	116,0	117,1	118,2	120,3	128,3
150	157,9	159,6	161,3	163,1	164,6	166,5	168,1	169,7	171,1	173,8	184,4

In Fig. 2, S. 117, sind die gemessenen Dampfdrucke nitrosetreier Schwefelsäure verschiedenen Wassergehalts graphisch dargestellt. Die den Kurven beigegebenen Werte von BLAKE und GREENEWALT¹⁾ (dünn ausgezogene Kurven) liegen wesentlich niedriger. Da bei den vorliegenden Untersuchungen für Entgasung der Schwefelsäure peinlichst Sorge getragen wurde, sind diese Unterschiede darauf zurückzuführen, daß die von BLAKE und GREENEWALT gewählte dynamische Methode die Dampfdrucke nicht ganz erfaßt.

**Abhängigkeit des Dampfdruckes
von der molaren Konzentration der Nitrosylschwefelsäure**

Der Dampfdruck der Nitrose nimmt bei gleichbleibendem Wassergehalt der als Lösungsmittel dienenden Schwefelsäure mit steigender Konzentration der Nitrosylschwefelsäure zu.

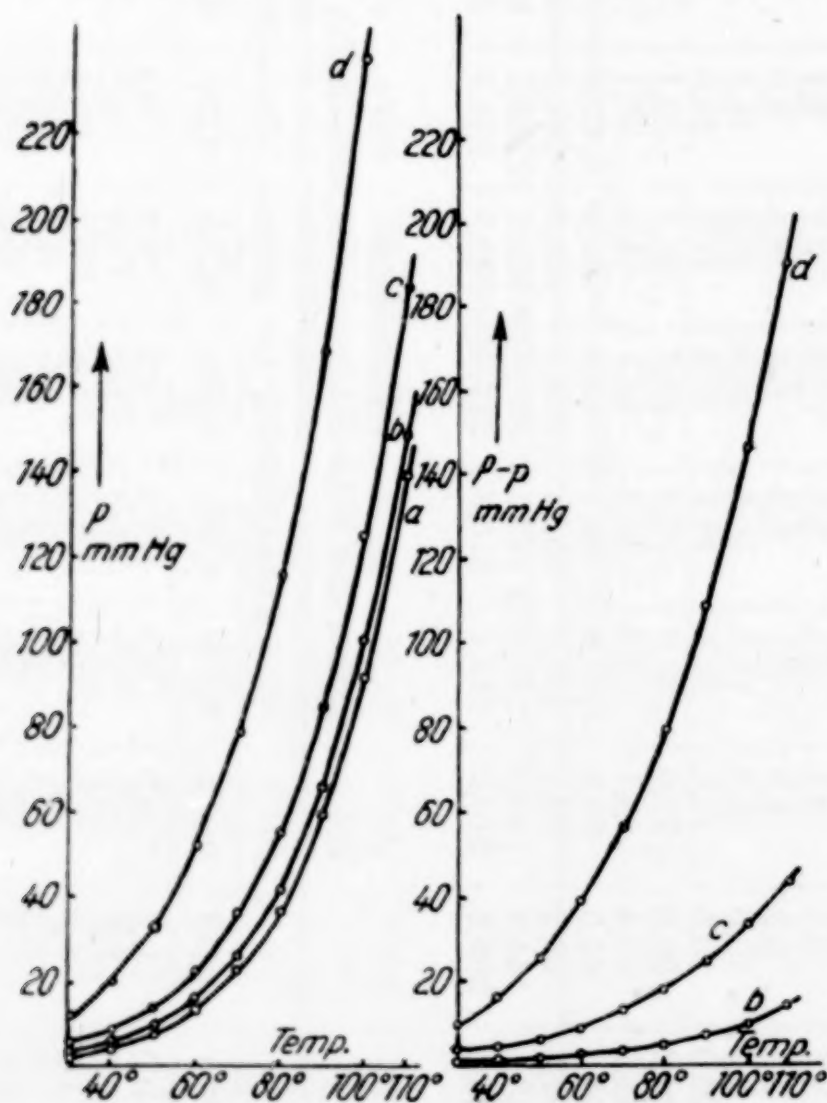


Fig. 3. Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur für verschiedene Mol-Konzentrationen

- a* = nitrosetreie 68,5%ige H_2SO_4 (54° Bé),
b = 0,025 Mol SO_5NH in 68,5%iger H_2SO_4 /Liter,
c = 0,10 „ SO_5NH „ 68,5 „ H_2SO_4 /Liter,
d = 0,48 „ SO_5NH „ 68,5 „ H_2SO_4 /Liter.

¹⁾ C. BLAKE u. C. H. GREENEWALT, Journ. Ind. Eng. Chem. 17 (1925), 522.

Fig. 3 stellt die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur für verschiedene Mol-Konzentration dar. Dabei ist auf der linken Hälfte der Figur der Gesamtdruck P der Lösung, auf der rechten Seite der Partialdruck der nitrosen Gase ($P - p$) aufgetragen. Z. B. wird der Dampfdruck einer 68,5%igen Schwefelsäure, die

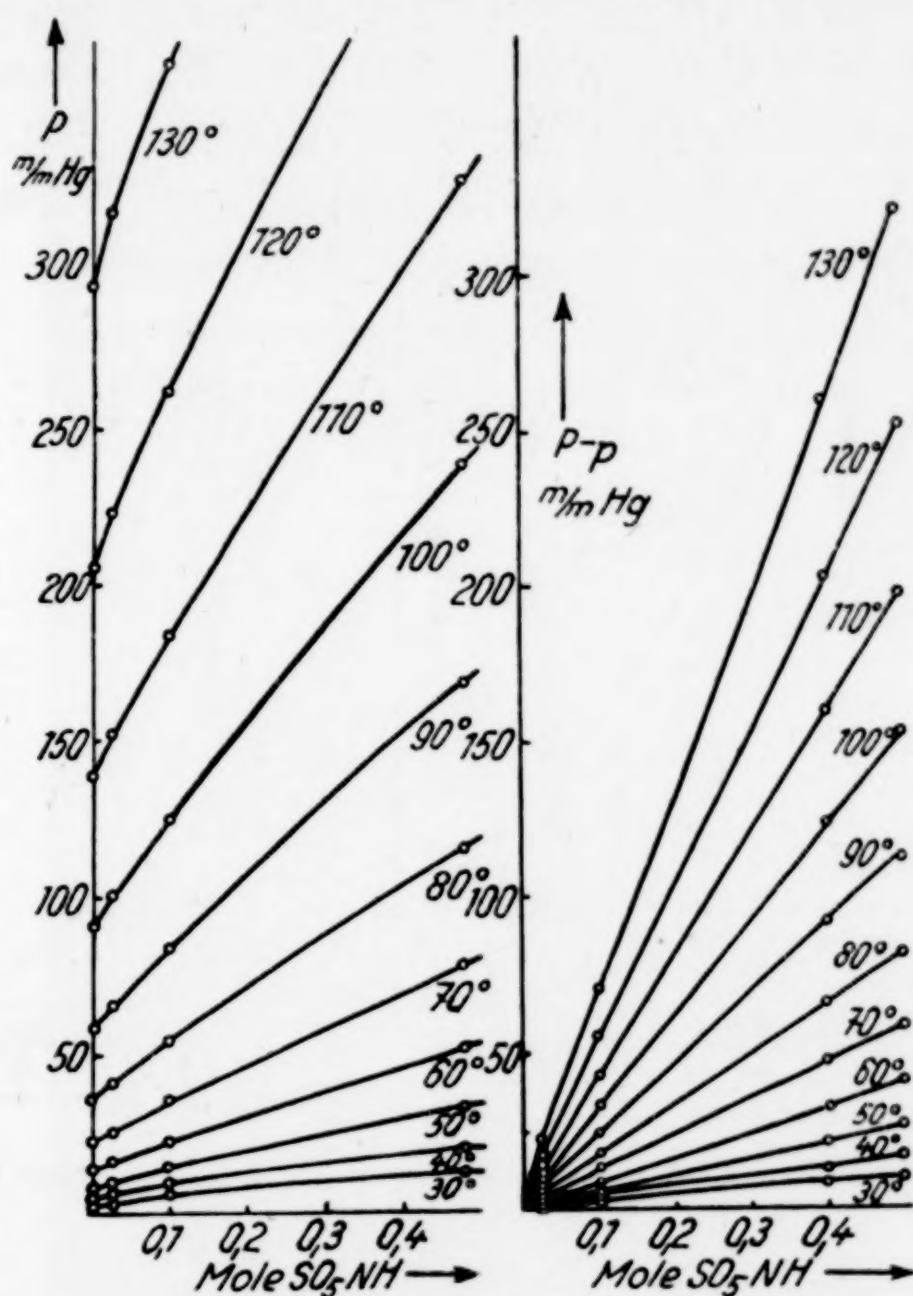


Fig. 4. Dampfdruck der Nitrose in Abhängigkeit von der Mol-Konzentration SO_5NH im Liter 68,5%iger H_2SO_4

0,1 Mol SO_5NH je Liter H_2SO_4 enthält, bei 80° von 54,3 mm Hg auf 115,3 mm erhöht, wenn die Mol-Konzentration auf 0,48 Mol SO_5NH je Liter H_2SO_4 steigt.

Noch deutlicher kommt diese Abhängigkeit von der Konzentration der Nitrosylschwefelsäure in Fig. 4 zum Ausdruck, wo der Dampfdruck (links) bzw. der Partialdruck der nitrosen Gase (rechts) in Abhängigkeit von der Mol-Konzentration SO_5NH je Liter 68,5%ige H_2SO_4 aufgetragen ist.

Abhängigkeit des Dampfdruckes der Nitrose vom Wassergehalt der Schwefelsäure

Je größer die Konzentration der als Lösungsmittel dienenden Schwefelsäure ist, desto geringer ist die Erhöhung des Gesamtdruckes der Nitrose durch die gleiche Menge gelöster Nitrosylschwefelsäure.

Fig. 5 stellt die Abhängigkeit des Dampfdruckes einer 0,1 molaren Lösung SO_5NH von dem Wassergehalt der Schwefelsäure dar.

Fig. 6 zeigt diese Abhängigkeit für verschiedene Mol-Konzentrationen. Es ist ersichtlich, daß die nitroshaltigen Lösungen gegenüber

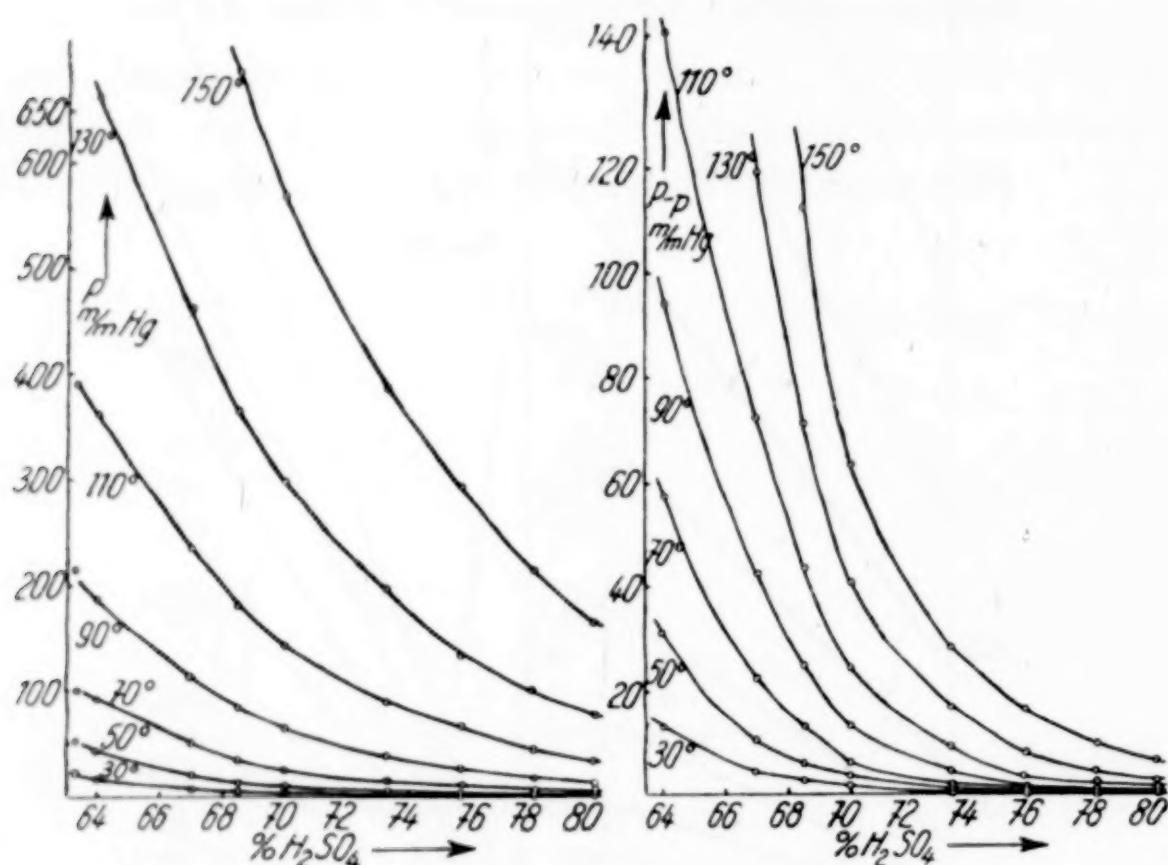


Fig. 5. Dampfdruck der 0,1 molaren Nitrose in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Schwefelsäure

der nitrosetreien Schwefelsäure mit zunehmendem Wassergehalt eine steigende Erhöhung ihres Dampfdruckes erfahren.

Die unterste Kurve gibt den Dampfdruck nitrosetreier Schwefelsäure wieder, sie zeigt ein gleichmäßiges Ansteigen mit zunehmendem Wassergehalt. Im Gegensatz dazu bedingt der Zusatz von 0,025 Mol SO_5NH je Liter von einer Schwefelsäurekonzentration von 70% an ein erhebliches Abweichen von dem Dampfdruck der reinen Schwefelsäure. Der geringe Zusatz von 0,025 Mol = 3,2 g SO_5NH je Liter steigert den Dampfdruck einer 64,0%igen Schwefelsäure bei 80° von 59,2 mm auf 81,4 mm. Diese Zunahme des Dampfdruckes verläuft zwar stetig, jedoch ist in sämtlichen Fällen eine starke

Steigung der Kurven bei einer ungefähr 70%igen Schwefelsäure zu bemerken.

Diese Erscheinung ist auf die Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure gemäß der Gleichung



zurückzuführen. Sie ist abhängig vom Wassergehalt der Schwefelsäure, von der Molkonzentration SO_5NH je Liter H_2SO_4 und in

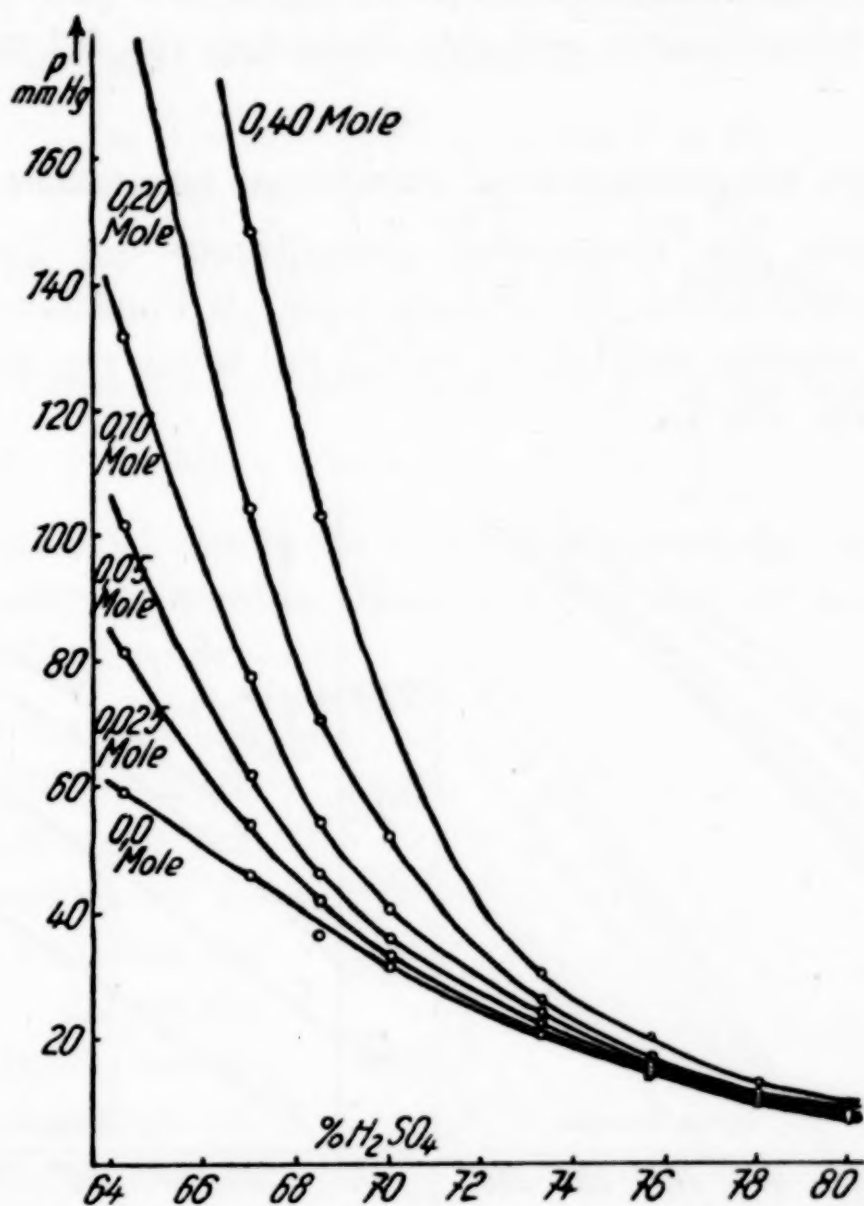


Fig. 6. Dampfdruck der Nitrose bei 80° in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Schwefelsäure

geringerem Maße von der Temperatur (vgl. Fig 5, wo mit steigender Temperatur die Änderung des Kurvenanstieges nach größeren H_2SO_4 -Konzentrationen verschoben wird). Steigende Temperatur begünstigt die Hydrolyse.

Mißt man die Dampfdruckänderung bei konstanter Temperatur während einer bestimmten Zeitdauer, so zeigt sich, daß die in 30 Minuten beobachtete Änderung des Dampfdruckes, welche den Vorgang der Hydrolyse kennzeichnet, um so größer ist, je mehr

Nitrosylschwefelsäure und je weniger Schwefelsäure die Nitrose enthält.

Beispiel: Eine 0,09 molare Lösung von SO_5NH in 64%iger Schwefelsäure zeigt bei 50° innerhalb von 30 Minuten eine Änderung um 1,6 mm Druck gegenüber 7,0 mm bei 100°. Für die 0,49 molare Lösung von SO_5NH in 64%iger H_2SO_4 steigt die Änderung in der gleichen Zeitdauer bei 50° auf 5,3 mm, bei 100° auf 22,8 mm; für dieselbe Konzentration von SO_5NH ergibt sich bei Auflösen in 75,65%iger Schwefelsäure nur eine Änderung von 0,1 mm während 30 Minuten.

Die Dampfdruckgleichung nitroshaltiger Schwefelsäure

Trägt man den BRIGGSchen Logarithmus des Dampfdruckes bzw. des Partialdruckes der nitrosen Gase als Funktion der Temperatur auf, so ergeben sich Linien, welche nur wenig von einer Geraden abweichen (vgl. Fig 7).

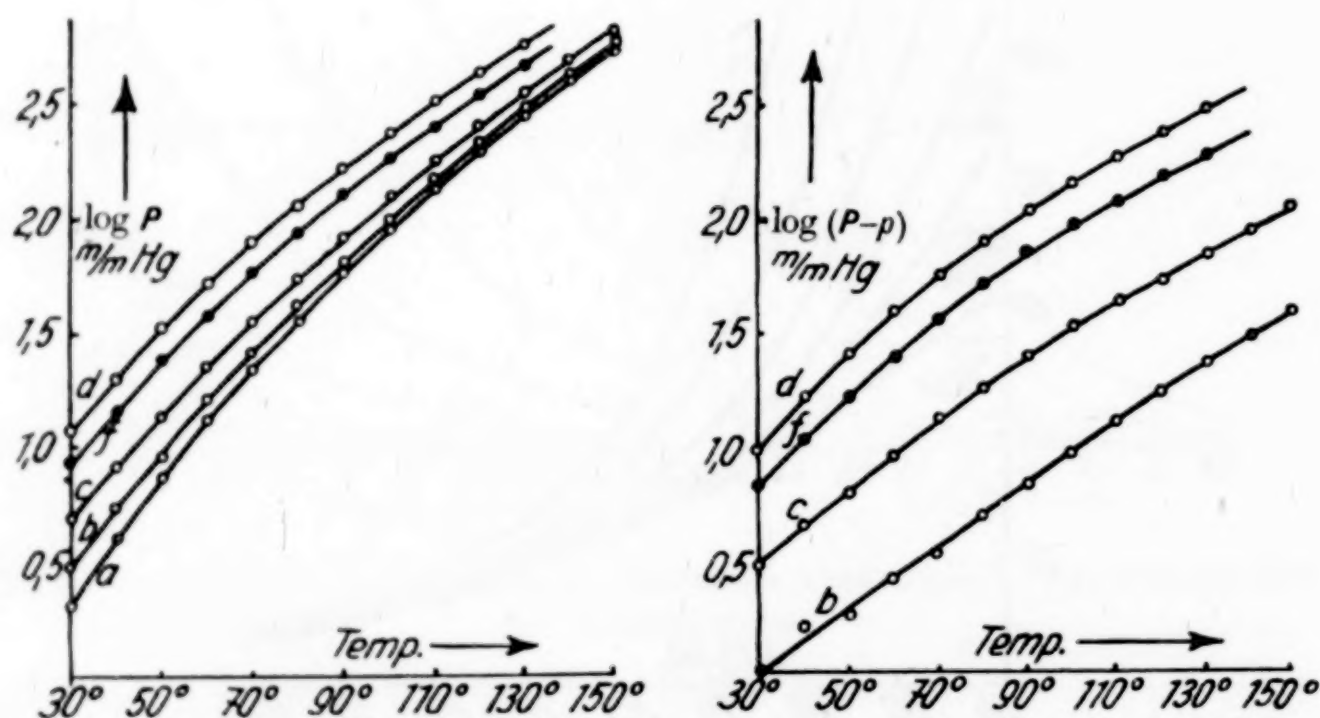


Fig. 7. Logarithmus des Dampfdruckes in Abhängigkeit von der Temperatur

a	= nitrosetfreie	68,5%ige	H_2SO_4 ,
b	= 0,0258 Mol	SO_5NH je Liter	68,5%ige H_2SO_4 ,
c	= 0,1018	„ SO_5NH „ „	68,5 „ H_2SO_4 ,
d	= 0,480	„ SO_5NH „ „	68,5 „ H_2SO_4 ,
f	= 0,300	„ SO_5NH „ „	68,5 „ H_2SO_4 .

f stellt die Werte dar, die durch graphische Interpolation aus den gemessenen Drucken errechnet worden sind.

Die gute Gesetzmäßigkeit der gemessenen Werte und der errechneten Zahlen legt den Gedanken nahe, die Beobachtungen durch eine einfache mathematische Beziehung darzustellen.

Den Berechnungen wurde die von EUCKEN¹⁾ entwickelte Dampfdruckgleichung zugrunde gelegt:

$$\ln p = - \frac{\lambda_0}{R T} + \ln T + C_n. \quad (1)$$

Darin ist: T = absolute Temperatur,

R = Gaskonstante,

C_n = Konstante,

λ_0 = molekulare Verdampfungswärme.

Die Gleichung wurde wie folgt umgeformt:

$$\log p = - \frac{\lambda_0}{4,571 \cdot T} + \log T + C, \quad (2)$$

$$\text{dann ist: } \lambda_0 - 4,571 \cdot C \cdot T = 4,571 \cdot T \cdot \log T/p. \quad (3)$$

Der linke Teil der Gleichung (3) sei gleich y gesetzt:

$$y = - 4,571 \cdot C \cdot T + \lambda_0 \quad (3a)$$

Da λ_0 eine Konstante ist, stellt dieser Ausdruck die Gleichung einer Geraden dar. y ist aus $y = 4,571 \cdot T \cdot \log \frac{T}{p}$ (3b)

zu errechnen, T ist durch das Experiment gegeben. Somit können λ_0 und C bestimmt werden. Diese y -Werte sind für eine Reihe von Säuren berechnet worden.

In Fig. 8 sind für 68,5% ige Schwefelsäure und ihre Lösungen von Nitrosylschwefelsäure die y -Werte als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Punkte liegen, von geringen Abweichungen abgesehen, auf einer Geraden.

Aus den für y erhaltenen Werten läßt sich C errechnen:

$$C = \frac{y_1 - y_2}{4,571(T_1 - T_2)}.$$

Der Mittelwert von C wurde in Gleichung (3a) eingesetzt und λ_0 berechnet.

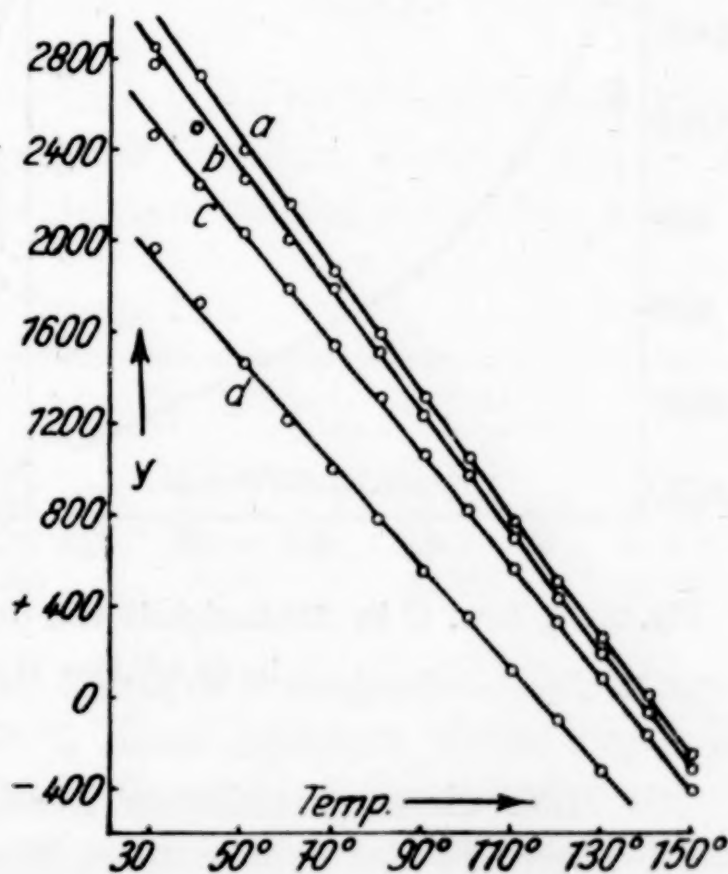


Fig. 8. y in Abhängigkeit von der Temperatur
 a = nitrosetfreie 68,5% ige H_2SO_4
 b = 0,0258 Mol SO_3NH je Liter 68,5% ige H_2SO_4
 c = 0,1018 „ SO_3NH „ „ 68,5 „ H_2SO_4
 d = 0,480 „ SO_3NH „ „ 68,5 „ H_2SO_4
 f = 0,300 „ SO_3NH „ „ 68,5 „ H_2SO_4

¹⁾ A. EUCKEN, Grundriß der physikalischen Chemie (1924), 157.

In Tabelle 9 sind die auf diesem Wege für λ_0 und C errechneten Werte für die 68,5%ige Schwefelsäure und deren SO_5NH -Lösungen zusammengestellt.

Tabelle 9

Mol SO_5NH	λ_0 cal.	C	Gefunden
0,0	11014	5,841	experimentell
0,0258	10726	5,721	experimentell
0,050	10392	5,563	durch Interpolieren
0,075	10144	5,445	durch Interpolieren
0,1018	9943	5,358	experimentell
0,20	9370	5,115	durch Interpolieren
0,30	9057	5,006	durch Interpolieren
0,480	8631	4,865	experimentell

In Fig. 9 sind λ_0 und C als Funktion der Mol-Konzentration SO_5NH in 68,5%iger Schwefelsäure dargestellt.

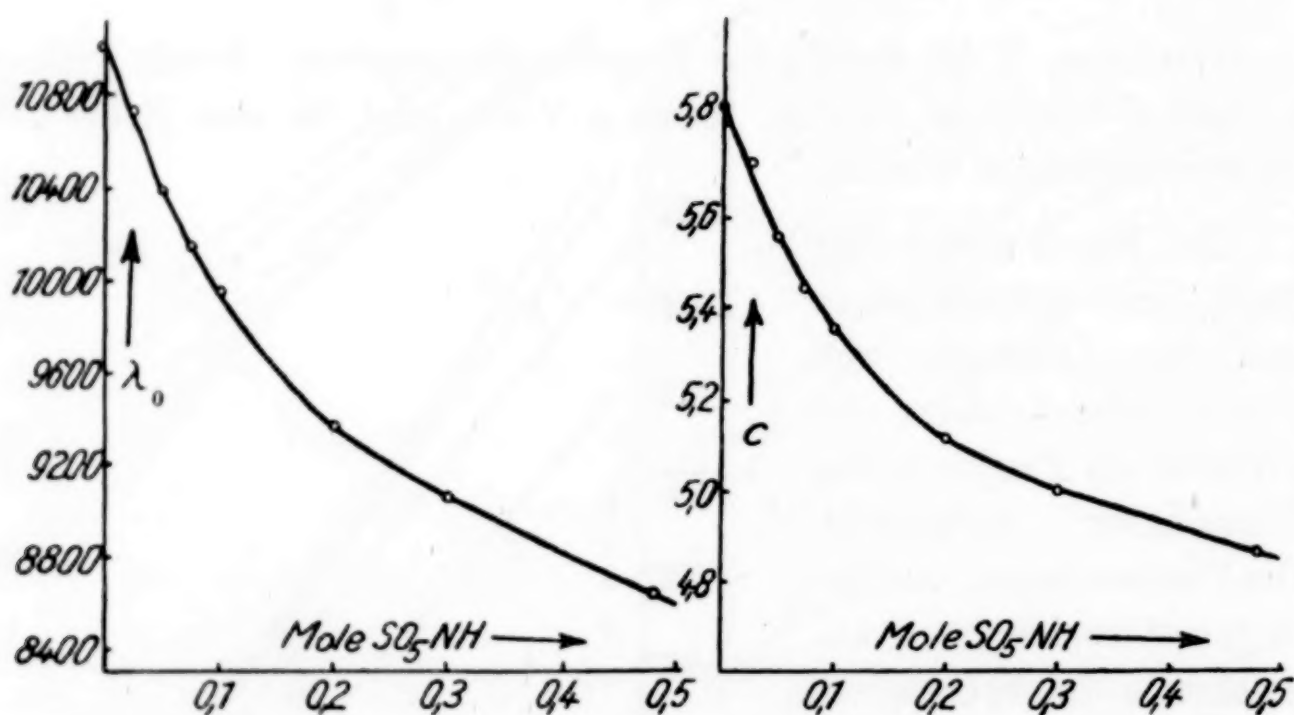


Fig. 9. λ_0 bzw. C in Abhängigkeit von der Mol-Konzentration SO_5NH in 68,5%iger H_2SO_4

Mit Hilfe dieser graphischen Darstellungen lassen sich für beliebige, innerhalb des beobachteten Bereiches liegende Mol-Konzentrationen λ_0 und C interpolieren. Tabelle 10 zeigt die Dampfdrucke einer Lösung von 0,15 Mol SO_5NH in 68,5%iger Schwefelsäure. P ist mit Hilfe der aus Fig. 9 entnommenen λ_0 - und C -Werte berechnet worden und den aus experimentellen Werten interpolierten Zahlen gegenübergestellt.

Tabelle 10

Konzentration = 0,15 Mol SO_5NH in 68,5%iger H_2SO_4

Temp. ° C	berechnet P mm Hg	P mm Hg interpoliert aus gemess. Werten	Temp. ° C	berechnet P mm Hg	P mm Hg interpoliert aus gemess. Werten
30	5,6	5,9	90	94,4	95,3
50	16,1	16,2	110	200,0	201,8
70	41,0	41,8	130	394,5	398,0

Die gute Übereinstimmung der auf diesem Wege gefundenen Drucke mit den gemessenen geht auch aus Tabelle 11 hervor.

Tabelle 11

Temperatur ° C	0,028 Mol SO_5NH in 68,5%iger H_2SO_4		0,1018 Mol SO_5NH in 68,5%iger H_2SO_4	
	P gemessen	P berechnet	P gefunden	P berechnet
40	5,4	5,3	8,4	8,0
60	15,8	15,7	22,2	22,3
80	41,3	41,8	54,6	55,5
100	100,3	100,5	124,9	125,3
120	222,6	220,8	261,7	261,2
140	454,9	451,9	508,4	509,3

In Tabelle 12 sind die Werte für λ_0 und C für eine Molkonzentration von 0,1 Mol SO_5NH in Abhängigkeit von dem Wassergehalt der als Lösungsmittel dienenden Schwefelsäure zusammengestellt.

Tabelle 12

% H_2SO_4	λ_0 g cal.	C	% H_2SO_4	λ_0 g cal.	C
64,00	8223	4,763	73,28	11275	5,800
67,00	9383	5,146	75,65	11659	5,881
68,50	9943	5,358	78,04	12056	5,942
70,00	10453	5,539	80,00	12383	5,994

Aus Fig. 10 ist ersichtlich, daß λ_0 mit steigender Konzentration der Schwefelsäure von 64—70% linear ansteigt; ebenso liegen die λ_0 -Werte für 73,28—80% auf einer Geraden. Jedoch ist die Steigung im Gebiete der höheren Konzentration geringer. Diese verschiedene Neigung der Geraden deutet darauf hin, daß das System Nitrosylschwefelsäure-Schwefelsäure-Wasser mit zunehmender Konzentration der Schwefelsäure eine Zustandsänderung erfährt. Der Umwandlungspunkt liegt, wie aus der in Fig. 10 vorgenommenen Interpolation ersichtlich, in der Gegend von 73% H_2SO_4 -Gehalt.

MATSUI¹⁾ entwickelt für die Partialdrucke der Nitrose die Gleichung:

$$\log p = \frac{-9250}{4,571 \cdot T} + C.$$

Die molekulare Verdampfungswärme $\lambda_0 = 9250$ cal. ist nach MATSUI im Gebiete von 60—100° unabhängig von der Molkonzentration SO_5NH in

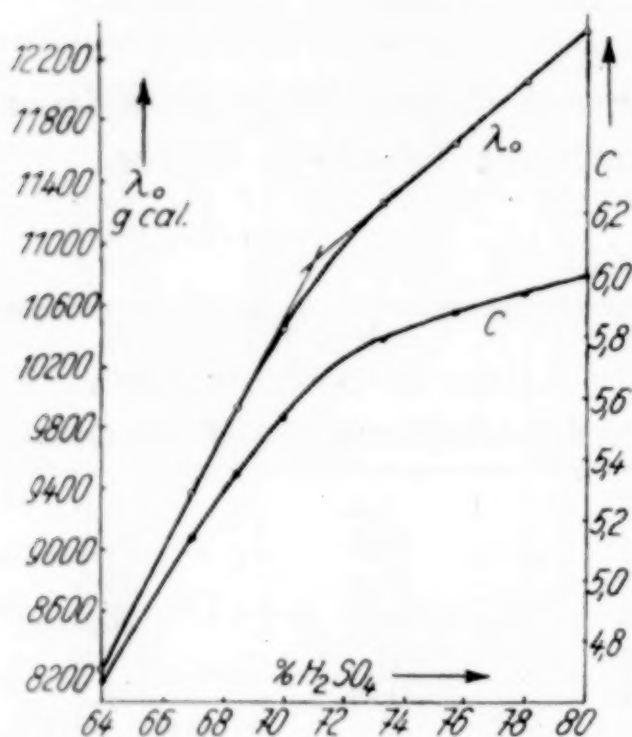


Fig. 10. λ_0 und C einer 0,1 molaren Lösung von SO_5NH in Schwefelsäuren abnehmenden Wassergehaltes

H_2SO_4 ; nur die Größe C ist vom Stickstoffgehalt der Nitrose abhängig. Für die Gesamtdrucke der Nitrose konnte von MATSUI eine einfache Beziehung nicht abgeleitet werden, da hier in die Größe λ_0 auch die Verdampfungswärme der Schwefelsäure eingeht. Gegenüber dieser Dampfdruckgleichung hat die in vorliegender Arbeit (S. 127) zugrunde gelegte Beziehung den Vorzug, daß sie ein temperaturabhängiges Glied mehr enthält und deswegen auf größere Genauigkeit Anspruch hat. Die Verwendung der $(P-p)$ -Werte zur Aufstellung einer Dampfdruckgleichung

verbietet sich, da nicht bekannt ist, wie weit diese Werte mit den Nitrosopartialdrucken übereinstimmen.

Da sich die Abhängigkeit von λ_0 und C von dem Gehalt der Nitrose an H_2SO_4 und SO_5NH nicht durch eine einfache mathematische Beziehung verknüpfen läßt, wurde für die Aufstellung der Tabellen 1—8 die graphische Interpolation vorgezogen.

Aus der Bewertung der beschriebenen Dampfdruckmessungen geht hervor, daß die Nitrosylschwefelsäure bei Auflösung in Schwefelsäuren, welche mehr als 73% H_2SO_4 enthalten, immer beständiger wird, während bei niedrigerer Konzentration der Schwefelsäure der Zerfall in salpetrige Säure, sowie deren Zerfallsprodukte und Schwefelsäure wächst. Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit denen von HANTZSCH und BERGER, welche feststellen, daß in 80%iger H_2SO_4 72,3, in 70%iger 50,2 Mol-% SO_5NH unzersetzt vorhanden

¹⁾ M. MATSUI, l. c.

sind, während bei Auflösung in 57,5%iger Schwefelsäure die Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure vollständig ist. Diese Änderung tritt in den Dampfdruckkurven als allmählicher, aber deutlicher Übergang in Erscheinung, weil der größere Dampfdruck der salpetrigen Säure den wesentlich geringeren Dampfdruck der nitrosylschwefelsäurehaltigen Schwefelsäure allmählich überdeckt.

Aus den Arbeiten von KNIETSCH¹⁾, PICKERING²⁾, LOWRY³⁾, RHODES und HODGE⁴⁾ u. a. geht hervor, daß die Schwefelsäure mehrere Hydrate bildet. Gefrierpunkt- und Siedepunktsbestimmung, Messung der Leitfähigkeit, der Dichte und Viskosität lieferten Umwandlungspunkte des Systems: Schwefelsäure-Wasser für folgende Konzentrationen:

84,48%	H ₂ SO ₄	entsprechend	H ₂ SO ₄ ·H ₂ O,
73,13%	H ₂ SO ₄ ·2H ₂ O und
57,65%	H ₂ SO ₄ ·4H ₂ O.

Für den Zustand der Nitrosen sind das Dihydrat und das Tetrahydrat von besonderer Bedeutung. Wenn die Konzentration der als Lösungsmittel dienenden Schwefelsäure die des Dihydrates (73,13% H₂SO₄) unterschreitet, setzt eine merkliche Dampfdruckerhöhung der Nitrose ein. Ist der Wassergehalt des Tetrahydrats (57,65% H₂SO₄) erreicht, so ist der Zerfall, wie aus den Untersuchungen von HANTZSCH und BERGER hervorgeht, vollständig.

Bei der Untersuchung der Löslichkeit der Bleikammerkristalle in wäßrigen Schwefelsäuren stellen ELLIOT, KLEIST, WILKINS und WEBB⁵⁾ fest, daß der Löslichkeitskoeffizient eine sprunghafte Änderung bei einer Schwefelsäure von 73% erfährt. Gegenüber der Annahme der Autoren, daß diese Erscheinung auf eine tautomere Umwandlung der Nitrosylschwefelsäure zurückzuführen sei, besteht Wahrscheinlichkeit, daß bei einer Erniedrigung der Konzentration unter 73% die gesteigerte Zerfallstendenz die Löslichkeit der Nitrosylschwefelsäure zurückdrängt. Auch die Auswertung der von SCHLESINGER und SALATHE⁶⁾ gemessenen Absorptionsspektren stützt die Annahme einer kritischen Beständigkeitsgrenze der Nitrose im Gebiete der 73%igen Schwefelsäure.

¹⁾ R. KNIETSCH, Ber. (III) **34** (1901), 4069.

²⁾ PICKERING, Chem. News **60** (1889), 68.

³⁾ T. N. LOWRY, Chem. Ind. Trans. **47** (1928), 1260.

⁴⁾ F. H. RHODES u. H. B. HODGE, Ind. Eng. Chem. **21** (1929), 142.

⁵⁾ G. ELLIOT, L. KLEIST, F. WILKINS u. H. WEBB, J. Chem. Soc. London **1** (1926), 1219.

⁶⁾ H. J. SCHLESINGER u. A. SALATHE, J. Am. Chem. Soc. **45** (1923), 1863.

**Dampfdruckmessungen an Lösungen von Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure
in Schwefelsäure**

SANFOURCHE und RONDIER¹⁾ haben beobachtet, daß der Nitrorepartialdruck einer Nitrose, die Salpetersäure enthält, wesentlich größer ist als die Summe der Partialdrucke von Lösungen, die nur SO_5NH bzw. HNO_3 enthalten. Geringe Zusätze von Salpetersäure erhöhen den Dampfdruck der Nitrose beträchtlich. Das Verhältnis des Partialdruckes einer Lösung, welche gleichzeitig HNO_3 und SO_5NH enthält, zu der Summe der Partialdrucke der schwefelsauren Lösungen von SO_5NH bzw. HNO_3 :

$$\frac{P_{(\text{SO}_5\text{NH} + \text{HNO}_3)}}{P_{\text{SO}_5\text{NH}} + P_{\text{HNO}_3}}$$

ist nach den Autoren für 52grädige Schwefelsäure = 3,
für Schwefelsäure mit 60° Bé = 10,
für Schwefelsäure mit 65,6° Bé = 60.

Die Ergebnisse der eigenen Messungen sind in Fig. 11 wiedergegeben.

Der Dampfdruck der Nitrose wird durch die gleichzeitige Anwesenheit von Salpetersäure beträchtlich gesteigert und zwar verschieden stark bei wechselnden Schwefelsäurekonzentrationen. Bildet man aus den gemessenen Werten das Verhältnis:

$$\frac{(P - p)_{(\text{SO}_5\text{NH} + \text{HNO}_3)}}{(P - p)_{\text{SO}_5\text{NH}} + (P - p)_{\text{HNO}_3}},$$

so erhält man für jede Schwefelsäurekonzentration einen für alle Temperaturen nahezu gleichen Wert.

Dieser beträgt für 67,0%ige H_2SO_4 nahezu 1, für 75,65%ige H_2SO_4 4,4 und für 78,04%ige H_2SO_4 2,2. In 78,04%iger Schwefelsäure erreicht der Salpetersäuredampfdruck nach SANFOURCHE und RONDIER ein Maximum, so daß dadurch das niedrige Dampfdruckverhältnis (2,2) erklärlich wird.

Der hohe Dampfdruck der Nitrosen, welche gleichzeitig Salpetersäure enthalten, wird von SANFOURCHE und RONDIER mit der Bildung von Stickstofftetroxyd erklärt.



Bei der dynamischen Dampfdruckmessung, welche die genannten Autoren benutzten, entfernt der durch die Apparatur perlende Stickstoff dauernd N_2O_4 aus dem Reaktionsgemisch. Es ist erklärlich,

¹⁾ A. SANFOURCHE u. L. RONDIER, l. c.

daß infolge der dadurch bedingten dauernden Störung des Gleichgewichtes die dynamisch gemessenen Dampfdrucke höher ausfallen, als die in vorliegender Arbeit auf statischem Wege erhaltenen Werte.

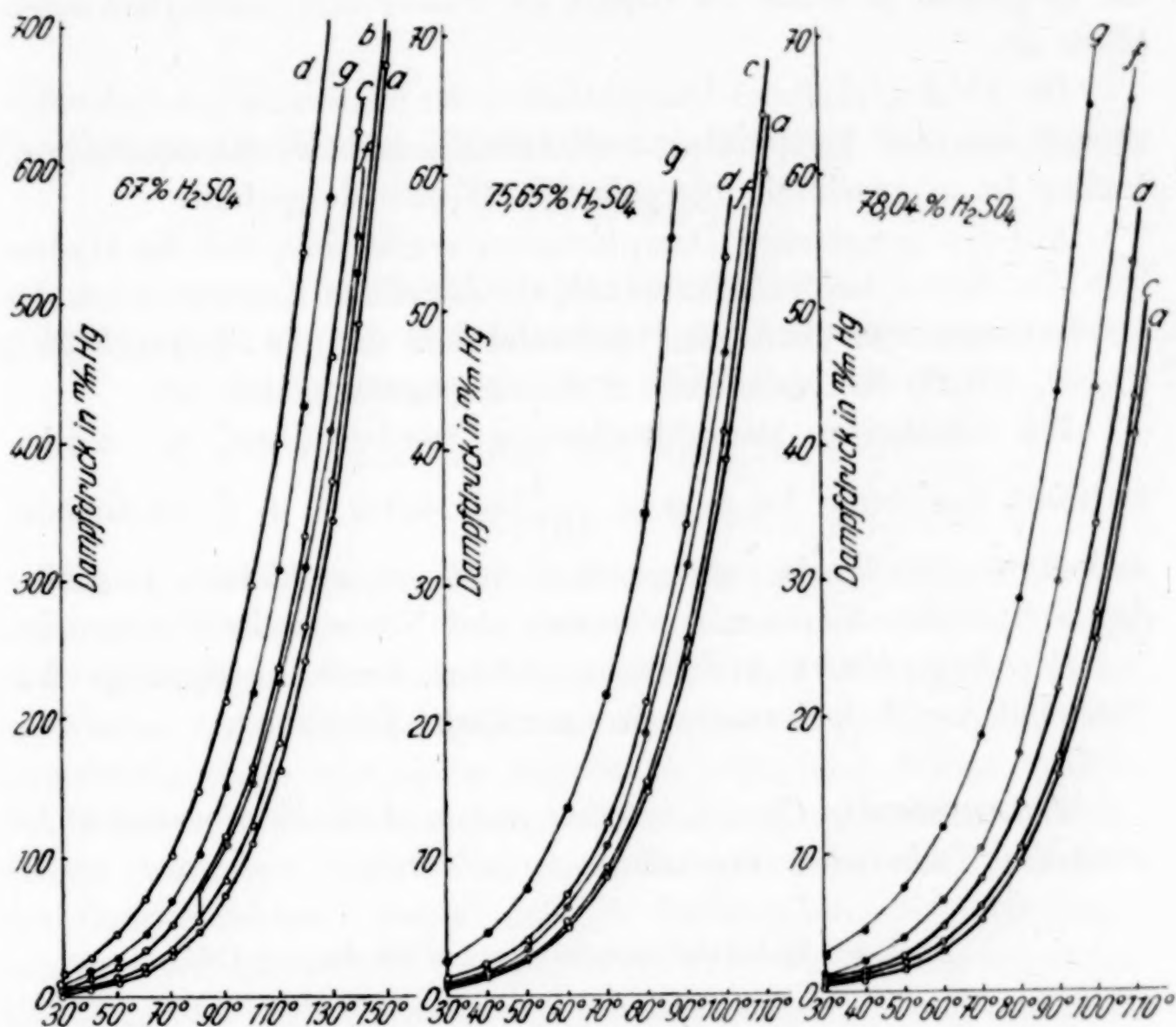


Fig. 11. Dampfdrucke der Lösungen von HNO_3 und SO_5NH in Schwefelsäure

$a = 0,00$ Mol SO_5NH $c = 0,1$ Mol SO_5NH ,
 $b = 0,025$ „ „ $f = 0,1$ „ HNO_3 ,
 $d = 0,50$ „ „ $g = 0,1$ „ $\text{SO}_5\text{NH} + 0,1$ Mol HNO_3 .

Verwendet man als Lösungsmittel Schwefelsäure mit weniger als 73% H_2SO_4 , so wird das Verhältnis

$$\frac{(P-p)_{(\text{HNO}_3 + \text{SO}_5\text{NH})}}{(P-p)_{\text{HNO}_3} + (P-p)_{\text{SO}_5\text{NH}}}$$

kleiner als 1, da der Dampfdruck der der Hydrolyse unterworfenen Nitrosylschwefelsäure (im Nenner) den Dampfdruck des aus SO_5NH und HNO_3 gebildeten N_2O_4 überwiegt.

Zusammenfassung

Auf statischem Wege werden die Dampfdrucke von Lösungen der Nitrosylschwefelsäure in wäßrigen Schwefelsäuren in dem für den

Bleikammerprozeß wichtigen Konzentrationsbereich von 64—80% (51—60° Bé) für Temperaturen von 30—150° gemessen.

Der Dampfdruck dieser Nitrosen ist bei gleicher Temperatur um so größer, je höher ihr Gehalt an Wasser und Nitrosylschwefelsäure ist.

Die Abhängigkeit des Dampfdruckes der nitroshaltigen Schwefelsäuren von der Temperatur und der Nitrosylschwefelsäurekonzentration ist in graphisch interpolierten Werten dargestellt.

Aus den gemessenen Dampfdrucken ergibt sich, daß die Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure mit abnehmender Konzentration der als Lösungsmittel dienenden Schwefelsäure bei 73,2%iger H_2SO_4 ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) eine erhebliche Steigerung erfährt.

Die erhaltenen Dampfdruckwerte werden durch die mathematische Beziehung $\log p = -\frac{\lambda_0}{4,571 \cdot T} + \log T + C$ miteinander verknüpft. Die Werte von λ_0 und C sind um so kleiner, je größer der Gehalt der Nitrosen an Wasser und Nitrosylschwefelsäure ist.

Der Dampfdruck der Nitrose erfährt durch gleichzeitige Anwesenheit von Salpetersäure eine merkliche Erhöhung.

Darmstadt, Chemisch-technisches und Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. August 1931

Reaktionen im festen Zustande bei höheren TemperaturenIX. Mitteilung ¹⁾**Die Reaktionsgeschwindigkeit
in Abhängigkeit von der Herstellungsart der Ausgangskomponenten,
von Beimengungen und vom Mischungsverhältnis**VON WILHELM JANDER UND ERNA HOFFMANN ²⁾

Mit 7 Figuren im Text

Die Geschwindigkeit einer Reaktion im festen Zustande ist bei konstanter Temperatur und gleichem Mischungsverhältnis nicht allein abhängig von der Korngröße. Vielmehr hat die Struktur, in der die Körner der Ausgangskomponenten auftreten — Einkristall oder Vielkristall, glatte oder raue Oberfläche, viele oder wenige Spalten und Risse — auf die Umsetzungsgeschwindigkeit einen hohen Einfluß. Ebenso verändert verschiedenartige Struktur des sich bildenden Reaktionsproduktes, durch das ja bekanntlich die Ausgangskomponenten diffundieren müssen, damit nach der Bildung der ersten Reaktionshaut weitere Umsetzung vor sich geht, die Geschwindigkeit in hohem Maße. Und zwar werden alle Faktoren, die dafür sorgen, daß das Einzelkorn mit rauher Oberfläche und mit vielen Baufehlern behaftet vorliegt und daß das Reaktionsprodukt möglichst locker entsteht, auf eine Erhöhung des Umsatzes hinarbeiten. Denn es ist eine bekannte Tatsache, daß die Diffusion im Kristall an der Oberfläche besser vonstatten geht als im Innern. Je oberflächenreicher also ein Kristallkonglomerat ist, desto besser wird der innere Platzwechsel sein können. Auf diese Verhältnisse zum erstenmal bei den Reaktionen im festen Zustande hingewiesen zu haben, ist das Verdienst von I. A. HEDVALL.³⁾ Der eine von uns hat ebenfalls gemeinsam mit

¹⁾ VIII. Mitteilung, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 245.²⁾ Auszug aus der Dissertation ERNA HOFFMANN, Würzburg 1931.³⁾ I. A. HEDVALL, Svensk. Kem. Tidskr. **40** (1928), 65; Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 71 und **193** (1930), 29. Siehe auch den zusammenfassenden Vortrag Z. angew. Chem. **44** (1931), 781.

W. STAMM¹⁾ bei der Einwirkung von Wasserdampf auf die Umsetzungen zwischen Kristallen darauf aufmerksam gemacht.

Die Faktoren, die bei konstanter Temperatur bei dem gleichen Pulvergemisch reaktionsbeschleunigend wirken, sind besonders Umwandlungen einer Komponente in eine andere Kristallart, Beimengung von Fremdstoffen und besondere Herstellungsart der Ausgangsstoffe. Tritt in einem Kristall ein Umwandlungspunkt auf, so müssen die Gitterbausteine bei diesem beweglich werden. Die höhere Beweglichkeit verursacht auch häufig eine starke Reaktionsbeschleunigung. Sowohl I. A. HEDVALL²⁾ als auch G. TAMMANN³⁾ haben das des öfteren zeigen können.

Zusätze von Fremdstoffen können ebenfalls den Umsatz erhöhen. So fand I. A. HEDVALL und W. ANDERSSON⁴⁾ unter anderem bei der Reaktion $\text{BaO} + \text{CuCl}$ ohne Zusatz bei 270° 30% Umsatz, mit 1% NaCl 91%, mit 1,3% KCl 88% bei 245° , mit 0,8% RbCl 83,5% bei 245° , mit 1% CsCl 89% bei 245° . Ähnliches stellten auch wir fest: Dem Gemisch $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ (molares Mischungsverhältnis 1 : 3) wurden einmal etwas TiO_2 , das andere Mal etwas CaF_2 zugesetzt, und zwar wurde, um eine möglichst innige Mischung mit dem Quarzpulver zu erhalten, der Quarz mit 5% TiO_2 bzw. CaF_2 bei 1300 bis 1400° 15 Minuten lang erhitzt und dann mit dem BaCO_3 vermischt. Der Umsatz betrug nach 90 Minuten ohne Zusatz bei 1100° 12,9%, mit TiO_2 bei 1120° 26,4% und mit CaF_2 schon bei 770° 32,7%. Ebenso wurden dem MoO_3 einmal 5% WO_3 , das andere Mal 5% NaCl zugesetzt und das Gemisch gerade so hoch erhitzt, daß noch kein MoO_3 wegsublimieren konnte. Die Umsetzungen mit CaCO_3 (molares Gemisch 3:1) bei 502° waren nach 90 Minuten ohne Zusatz 17,6%, mit WO_3 41,4% und mit NaCl 27,8%.

Der Grund für diese Erscheinung, den sowohl HEDVALL als auch wir schon früher angegeben haben, ist in folgendem zu suchen: Bildet die Beimengung mit der Grundsubstanz Mischkristalle, dann wird durch den Einbau in das Kristallgitter das Kristallgefüge etwas gelockert und damit eine leichtere Diffusionsmöglichkeit hervorgerufen. Entstehen dagegen keine Mischkristalle, wie im System $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ mit NaCl-Zusatz, so wird man erwarten können, daß in ähnlicher Weise

¹⁾ W. JANDER u. W. STAMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 65.

²⁾ I. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. **135** (1924), 65; Z. Elektrochem. **37** (1931), 130; Z. anorg. u. allg. Chem. **197** (1931), 399.

³⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **149** (1925), 21.

⁴⁾ I. A. HEDVALL u. W. ANDERSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 29.

wie bei der Kristallisation aus einer Schmelze das Reaktionsprodukt feinkörniger entsteht. Da die Diffusion schneller an den Oberflächen der Kristalle verläuft als im Innern¹⁾, so muß auch der Umsatz ein größerer sein, wenn das Reaktionsprodukt mit einer größeren Oberfläche vorliegt. Auf diese Verhältnisse werden wir am Schluß noch näher eingehen. Es soll hier nur noch vermerkt werden, daß durch Zusätze auch eine Verlangsamung des Umsatzes der Reaktionsgeschwindigkeit möglich ist, besonders wenn der Gehalt an Beimengung größer wird.²⁾

Auch die Herstellungsart der Ausgangskomponenten ist von großem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Selbst so kleine Veränderungen, wie Unterschiede in Höhe und Dauer der Erhitzung der Einzelsubstanzen, bringen starke Veränderungen des Umsatzes hervor. Das ist aus folgendem Versuch am System $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ zu entnehmen: Quarz von KAHLBAUM wurde so lange bei 1000° erhitzt, bis keine flüchtigen Bestandteile mehr vorhanden waren, mit BaCO_3 , das bei 900° im Kohlensäurestrom getrocknet war, im molaren Verhältnis 10:1 vermischt und dann bei 200° 2 Stunden noch einmal getrocknet. Die Korngröße des SiO_2 betrug 0,0085 cm, die des BaCO_3 0,0085 cm. Bei 960° erhielten wir nach 90 Minuten 35,7% Umsatz. Wurde der gleiche Quarz aber nochmals 36 Stunden bei 1200° und das BaCO_3 weitere 6 Stunden bei 900° erhitzt, so setzten sich bei einer um 30° höheren Temperatur nur noch 22,7% in der gleichen Zeit um, obwohl der Kornradius des SiO_2 auf 0,0067 cm verkleinert war. Das gleiche fanden wir auch bei der Reaktion $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ (1:10). MoO_3 kurze Zeit über dem Teklubrenner erhitzt und mit CaCO_3 , das bis zur Gewichtskonstanz bei 800° im Kohlensäurestrom erhitzt war, vermischt, gab einen Umsatz von 78,2% nach 90 Minuten. Das gleiche MoO_3 am Gebläse bis zum Sublimationsbeginn erhitzt, setzte sich mit CaCO_3 , das nach dem Erreichen der Gewichtskonstanz weitere 6 Stunden auf 800° gehalten wurde, nur noch zu 57,5% in 97 Minuten um, obwohl der Kornradius in beiden Fällen der gleiche war. Die Temperatur betrug bei dem ersten Versuch 562° , im zweiten war sie sogar 6° höher.

Aus den Versuchen geht eindeutig hervor, daß nur geringe Veränderungen der Herstellungsbedingungen, wie Höhe und Länge der

¹⁾ Siehe dazu G. v. HEVESY, Z. Physik 10 (1922), 80; G. v. HEVESY u. OBRUTSCHEWA, Nature 115 (1925), 674; G. TAMMANN u. G. VESCI, Z. anorg. u. allg. Chem. 150 (1926), 355.

²⁾ I. A. HEDVALL u. W. ANDERSON, l. c.

Erhitzung bei den Ausgangssubstanzen, große Veränderungen des Umsatzes hervorrufen. Das ist leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, daß durch die Erhitzung Rekristallisation der Einzelkörner eintritt. Die Oberfläche der Körner wird glatter und die Fehler im Kristall verschwinden mehr und mehr. Damit muß, in Übereinstimmung mit den obigen Befunden, die Reaktionsgeschwindigkeit abnehmen.

In unseren früheren Mitteilungen hatten wir die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Gleichung

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - x}{100}}\right)^2 = \frac{2Dc_0}{r^2} \cdot z = k' \cdot z \quad (\text{Gl. I})$$

wiedergegeben, wobei x der prozentuale Umsatz, D der Diffusionskoeffizient, r der Kornradius, c_0 die Konzentration der diffundierenden Teilchen in dem Reaktionsprodukt an seiner Berührungsfläche mit den Ausgangskomponenten und z die Zeit bedeuten. Nach den hier gefundenen Tatsachen kann aber die Relation

$$k' = \frac{D \cdot c_0}{r^2} \quad (\text{Gl. II})$$

nicht richtig sein. Vielmehr muß noch ein Faktor, f , hinzukommen, der den Einfluß der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials und des Reaktionsproduktes wiedergibt.

Nachdem diese qualitativen Fragen geklärt waren, kam es darauf an, etwas näher in das Wesen der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit einzudringen. Zwei Möglichkeiten sind hierbei denkbar. Durch die verschiedenen Herstellungsweisen und durch Beimengungen verändert sich entweder die Energiemenge, die notwendig ist, damit die Gitterbausteine inneren Platzwechsel ausführen und reagieren können, oder die Stellen, an denen hauptsächlich Diffusion stattfindet, vermehren bzw. vermindern sich. Zwischen beiden läßt sich entscheiden, wenn man den Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt. Denn in der Gleichung

$$k' = C \cdot e^{-\frac{a}{T}}, \quad (\text{Gl. III})$$

nach der sich bekanntlich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit der Temperatur verändert, ist $a = q/R$ und q die obengenannte Energiegröße, während in C unter anderem die Anzahl wanderungsfähiger Teilchen, also damit die Anzahl Stellen, an denen bessere Diffusion vor sich gehen kann, steckt.

Da es darauf ankam, ein möglichst großes Tatsachenmaterial zu sammeln, wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten nicht wie früher

genau durchgemessen, weil solche Bestimmungen viel Zeit beanspruchen.¹⁾ Es wurde nur der Umsatz nach einer bestimmten Zeit ermittelt, aus der man nach Gleichung I den k' -Wert berechnen kann. In ein Porzellanrohr, das sich in einem elektrischen Ofen befand, wurde nach dem Anheizen ein Platinschiffchen mit der abgewogenen Mischung stets an genau die gleiche Stelle eingeführt und eine bestimmte Zeit (90—120 Minuten) belassen. Da hier wegen der Einfachheit der Bestimmung Umsetzungen von Carbonaten mit sauren Oxyden untersucht wurden, gab der Gewichtsverlust den Umsatz unmittelbar an. Selbstverständlich muß dafür gesorgt werden, daß keine anderen Gase abgegeben werden und daß das Carbonat sich nicht von selbst zersetzt. Während des Versuches strich ein trockener Gasstrom, bestehend aus $\frac{1}{5}$ CO_2 und $\frac{4}{5}$ Luft, durch das Porzellanrohr. Die Temperatur wurde durch ein Thermoelement gemessen, das sich genau in der Mitte über dem Platinschiffchen befand.

Bei dieser Versuchsanordnung gelangt man zu einem k' -Wert, der der gemessenen Temperatur nicht ganz entspricht. Denn im Ofen herrscht ein Temperaturgefälle von der Mitte bis zu den Enden hin, das sich je nach der Länge des Schiffchens verschieden stark auswirkt. Wenn man das Gefälle in dem Teil des Ofens, in dem sich das Schiffchen befindet, auch klein machen kann, so darf doch nicht vergessen werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark von der Temperatur abhängig ist. Gebraucht man für die Untersuchung eines Gesamtsystems denselben Ofen, das gleiche Schiffchen, sorgt man weiter dafür, daß Thermoelement und Schiffchen stets an die gleiche Stelle im Ofen kommen, dann kann man vergleichende Bestimmungen ausführen und kann den Temperaturkoeffizienten ermitteln. Was für die k' -Werte gesagt ist, gilt natürlich auch für die berechneten a - und C -Konstanten. Auch die können nur dann miteinander verglichen werden, wenn sie aus der gleichen Versuchsreihe stammen. Man gelangt nicht zu Absolutwerten. Das ist besonders wichtig für die Ablösearbeit a .

Im nachfolgenden sollen nun zuerst die Versuche über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Herstellungsart der Ausgangskomponenten beschrieben werden. Daran schließen sich diejenigen an, die sich mit der Abhängigkeit von beigesetzten Fremdstoffen beschäftigen, und zum Schlusse wollen wir noch über die Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis berichten.

¹⁾ Siehe die VIII. Mitteilung.

Die Abhängigkeit von der Herstellungsart

Die Untersuchung wurde an den Reaktionen $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ und $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ durchgeführt. An Substanzen wurden dabei verwandt:

SiO_2 : 1. Quarz, mit etwa 1,1% Verunreinigungen (Na, Al, Fe, Ca);
2. gewöhnliche gefällte Kieselsäure mit 1,5% Verunreinigungen; 3. alkalifreie Kieselsäure von KAHLBAUM mit 0,1% Verunreinigungen.

BaCO_3 : 1. Natürlicher Witherit, ausgesuchte, rein weiße Kristalle. Spektralanalytisch ließen sich Spuren von Sr, aber kein Ca feststellen, in verdünntem HCl löste er sich klar auf; 2. gefälltes BaCO_3 . Verunreinigungen ließen sich nicht nachweisen.

MoO_3 : 1. Reinstes, pro analysi, von MERCK, frei von Verunreinigungen; 2. aus Rückständen selbst aufgearbeitet, ebenfalls frei von Verunreinigungen.

CaCO_3 : 1. Natürlicher Marmor, ausgesuchte, rein weiße Stücke, enthaltend Spuren von Sr und etwa 0,4% MgCO_3 ; 2. gefälltes CaCO_3 . Verunreinigungen waren nicht nachzuweisen.

Die Versuche wurden bei $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ durchweg im molaren Mischungsverhältnis 1:3, bei $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ im Verhältnis 3:1 ausgeführt. Die Vorbehandlung der Ausgangskomponenten war die gleiche, wie in der VIII. Mitteilung beschrieben ist. In der Tabelle 1 und in Fig. 1 finden sich die Resultate für das System $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$, in Tabelle 2 und Fig. 2 die für $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$. Dabei ist in der ersten Kolumne das Ausgangsmaterial, in der zweiten die Temperatur, in der dritten der gefundene Umsatz, in der vierten der $\log k'$, berechnet nach Gleichung (I), und in den beiden letzten Reihen die nach Gleichung (III) berechneten a - und C -Konstanten angegeben.

Tabelle 1

$\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$, Mischungsverhältnis 1:3, Erhitzungsdauer 90 Minuten

Ausgangsmaterial	Temp. in °C	Umsatz in %	$\log k' \cdot 10^5$	a	C
BaCO_3 : gefällt	935	2,7	0,954 - 2	34000	$1,6 \cdot 10^6$
	978	4,4	0,388 - 1		
SiO_2 : Quarz	1030	7,5	0,865 - 1		
	1054	9,4	0,064		
	1090	12,4	0,314		
	1100	12,9	0,356		
BaCO_3 : gefällt	930	14,8	0,477	31000	$4,8 \cdot 10^6$
	940	16,7	0,589		
	972	24,3	0,941		
SiO_2 : alkalifrei	1010	32,0	1,209		
	1015	33,2	1,246		
	1090	57,2	1,829		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Ausgangsmaterial	Temp. in °C	Umsatz in %	log $k' \cdot 10^5$	a	C
BaCO ₃ : gefällt	945	13,5	0,393	30 700	2,6 · 10 ⁶
	970	17,7	0,643		
	1015	27,0	1,042		
SiO ₂ : gewöhnliche . .	1030	29,0	1,114		
	gefällte	1060	1,347		
BaCO ₃ : Witherit . . .	940	5,8	0,637 - 1	32 500	6,5 · 10 ⁵
	960	7,1	0,817 - 1		
	980	8,7	0,000		
SiO ₂ : Quarz	995	10,1	0,138		
	1030	14,5	0,459		
	1070	20,3	0,771		

Fig. 1.
Temperaturabhängigkeit der Reaktion BaCO₃ + SiO₂ (1 : 3)
I BaCO₃ gefällt, SiO₂ Quarz
II BaCO₃ gefällt, SiO₂ alkalifrei
III BaCO₃ gefällt, SiO₂ gefällt
IV BaCO₃ Witherit, SiO₂ Quarz

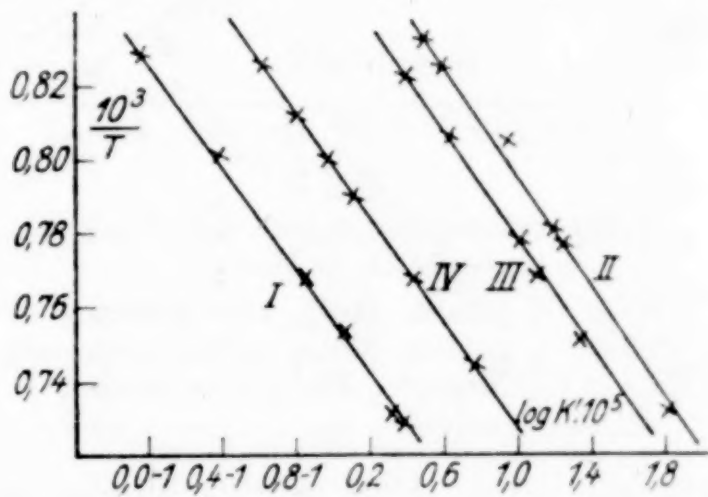


Tabelle 2
CaCO₃ + MoO₃, Mischungsverhältnis 3 : 1, Erhitzungsdauer 90 Minuten

Ausgangsmaterial	Temp. in °C	Umsatz in %	log $k' \cdot 10^5$	a	C
CaCO ₃ : gefällt	465	6,5	0,745 - 1	33 400	2,6 · 10 ¹⁴
	480	10,2	0,143		
	485	12,8	0,347		
MoO ₃ : MERCK	502	17,6	0,638		
	515	27,7	1,067		
	535	43,6	1,526		
CaCO ₃ : gefällt	455	5,9	0,659 - 1		
	470	8,9	0,019		
MoO ₃ : selbst hergestellt	496	22,1	0,851	34 800	3,1 · 10 ¹⁵
	505	26,3	1,017		
	535	53,8	1,757		
CaCO ₃ : Marmor	430	1,5	0,523 - 2		
	475	7,0	0,808 - 1		
MoO ₃ : MERCK	520	21,0	0,803	32 500	8,2 · 10 ¹³
	525	22,7	0,870		
	550	37,7	1,374		

Wie die Figuren, in denen wie früher der log von k' in Abhängigkeit von $1/T$ aufgetragen ist, zeigen, laufen die einzelnen Geraden sehr gut parallel. Das bedeutet, daß zwar die Reaktionsgeschwindig-

keiten und damit die C -Werte sehr stark verschieden sind, daß aber die Ablösearbeiten recht gut konstant bleiben. Selbst wenn man von der gefällten Kieselsäure zum natürlichen Quarz übergeht, wobei man mit den größtmöglichen Unterschieden an Herstellungsart und an Korngröße arbeitet, erhält man praktisch die gleichen a -Werte. Auf

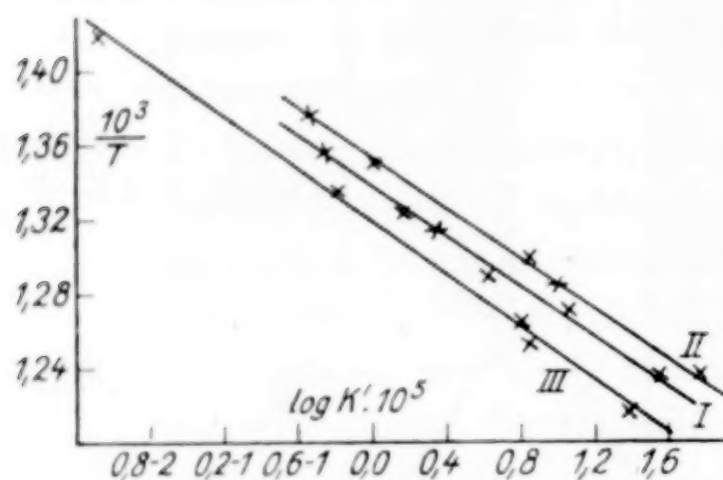


Fig. 2.

Temperaturabhängigkeit der Reaktion
 $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$

- I CaCO_3 gefällt, MoO_3 von MERCK
- II CaCO_3 gefällt, MoO_3 selbst hergestellt
- III CaCO_3 Marmor, MoO_3 von MERCK

die weiter zu ziehenden Folgerungen wollen wir eingehen, nachdem wir die Tatsachen über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Beimengungen und vom Mischungsverhältnis abgehandelt haben.

Die Abhängigkeit von zugesetzten Beimengungen

Aus der Einleitung ist ersichtlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusätze sehr stark verändert werden kann. Dies erfolgt häufig in der Art, daß sie durch geringe erhöht wird. Die Auswirkung solcher Zusätze auf den Temperaturkoeffizienten wurde wieder an den Systemen $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ und $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ untersucht. Dazu wurde dem Quarz einmal 5% TiO_2 , das andere Mal 5% CaF_2 zugemischt und das gut verriebene Gemenge 15 Minuten auf 1300 bis 1400° erhitzt, um beim TiO_2 durch Diffusion, beim CaF_2 durch Schmelzen eine möglichst innige Durchmischung zu erzielen. Diese Produkte wurden dann in üblicher Weise mit BaCO_3 im molaren Verhältnis 1:3 gemischt. Ebenso wurde beim System $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ verfahren. Dem MoO_3 wurden 5% WO_3 bzw. 5% NaCl zugesetzt und am Gebläse geglüht. Diese Beimengungen wurden gewählt, um sowohl den Einfluß von mischkristallbildenden (TiO_2 und WO_3), als auch von praktisch sich nicht mischenden Fremdstoffen (CaF_2 und NaCl) zu untersuchen.

In den Tabellen 3 und 4 und den Figg. 3 und 4 sind die Resultate wiedergegeben. In den Figuren sind zum Vergleich die Geraden für die Reaktionen ohne Zusätze mit eingetragen (vgl. Tabelle 1 und 2).

Aus diesen Zahlen geht folgendes hervor: Im System $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ wird die Ablösearbeit a durch TiO_2 praktisch kaum, durch CaF_2 ganz wenig verändert. Der C -Wert zeigt aber Veränderungen bis zu

Tabelle 3
BaCO₃ + SiO₂; Mischungsverhältnis 1 : 3, Erhitzungsdauer 90 Minuten

Zusatz	Temp. in °C	Umsatz in %	log k' · 10 ⁵	a	C
TiO ₂	975	7,6	0,878 - 1	31 000	4,6 · 10 ⁵
	1000	9,7	0,101		
	1020	11,1	0,210		
	1040	14,0	0,425		
	1070	15,6	0,565		
	1120	20,4	1,021		
CaF ₂	740	19,6	0,738	37 500	6,9 · 10 ¹¹
	770	32,7	1,231		
	780	35,9	1,340		
	820	59,7	1,881		
	840	75,0	2,182		
	854	84,2	2,370		
Ohne Zusatz (siehe Tabelle 1)				34 000	1,6 · 10 ⁶

Fig. 3.
Temperaturabhängigkeit der
Reaktion BaCO₃ + SiO₂
I. ohne Zusatz
II. mit 5% TiO₂
III. mit 5% CaF₂

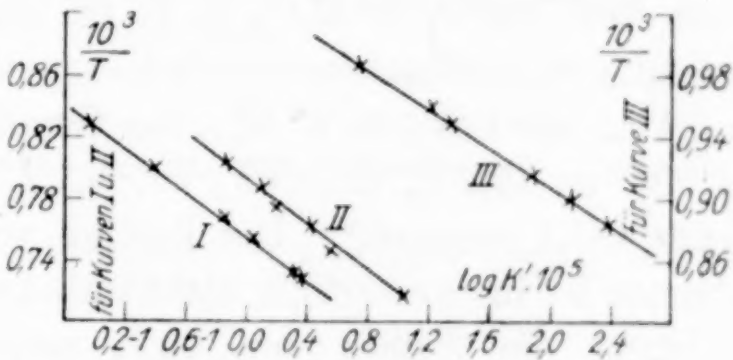
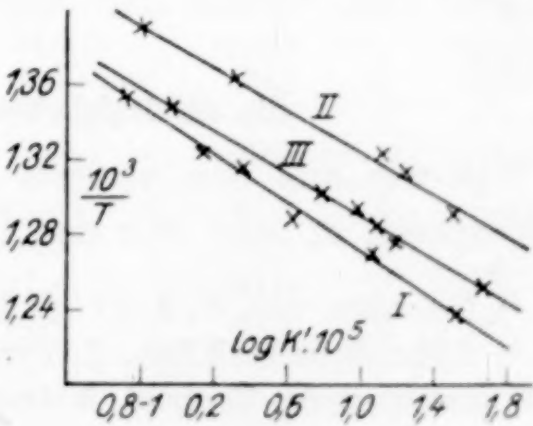


Tabelle 4
CaCO₃ + MoO₃; Mischungsverhältnis 3 : 1, Erhitzungsdauer 90 Minuten

Zusatz	Temp in °C	Umsatz in %	log k' · 10 ⁵	a	C
WO ₃	445	7,0	0,802 - 1	40 000	1,3 · 10 ¹⁹
	460	12,3	0,312		
	480	29,4	1,126		
	490	33,7	1,262		
	500	44,4	1,516		
NaCl	470	8,4	0,965 - 1	39 700	1,8 · 10 ¹⁸
	492	20,8	0,797		
	500	25,7	0,995		
	504	27,8	1,067		
	510	32,3	1,170		
	526	50,2	1,679		
Ohne Zusatz (siehe Tabelle 2)				33 400	2,6 · 10 ¹⁴

Fig. 4.
Temperaturabhängigkeit der
Reaktion CaCO₃ + MoO₃
I. ohne Zusatz
II. mit 5% WO₃
III. mit 5% NaCl



5 Zehnerpotenzen. Bei der Reaktion $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ finden wir nach Zugabe von WO_3 oder NaCl Änderungen des a -Wertes, die außerhalb der Fehlergrenze liegen. Doch sind sie klein gegenüber der Vergrößerung der C -Konstanten (4—5 Zehnerpotenzen). Wir sehen daraus, daß Verunreinigungen Veränderungen der Ablösearbeit zur Folge haben können.

Sehr interessant ist der außerordentlich starke Einfluß von CaF_2 auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung zwischen BaCO_3 und SiO_2 . Während das Gemisch ohne Zusatz bei 935° erst zu 2,7% reagiert hat, fand sich mit CaF_2 -Zusatz schon bei 740° ein Umsatz von 19,6% und bei 854° von 84,2%. Ähnliches wurde auch bei einigen anderen Reaktionen beobachtet, so bei $\text{BaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ und $\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Nach 2 Stunden hatte ein Gemisch von $\text{BaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (1:3) bei 850° zu 52,8%, mit CaF_2 -Beimengung zu 100%, ein Gemisch von $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ (1:3) bei 800° zu 5,1%, mit CaF_2 zu 97,3%, ein Gemisch von $\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (1:3) bei 800° zu 15,2%, mit CaF_2 zu 69,1% (bezogen auf die abgegebene Menge CO_2) reagiert.¹⁾ Der Einfluß von Flußspat auf solche Reaktionen ist in der Technik nicht unbekannt; so wird bei der Zementbereitung ein Zusatz von CaF_2 empfohlen, um die Reaktionen zwischen Kalk und Ton zu beschleunigen.²⁾ Den Grund für dieses Verhalten wird man zunächst in einem Auftreten einer polyeutektischen Schmelze suchen. Das ist auch mindestens teilweise der Fall. Denn E. DIEPSCHLAG und H. FLIEGENSCHMIDT²⁾ haben nachgewiesen, daß zwischen CaO und CaF_2 tiefschmelzende Eutektika entstehen. Das gleiche könnte auch bei BaO und CaF_2 eintreten.

Anders ist es aber bei den anderen Zusätzen, wie TiO_2 zu $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ oder WO_3 und NaCl zu $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$. Hier kommt das Auftreten einer Schmelze bei den Temperaturen, bei denen die Reaktion merklich wird, nicht in Frage. Es müssen demnach zur Erklärung der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit andere Gründe herangezogen werden. In der Einleitung waren wir darauf schon eingegangen und werden am Schluß diese Verhältnisse noch einmal erörtern.

Die Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis

Wie wir aus den vorigen Abschnitten gesehen haben, ist die Ablösearbeit, a , eine für das betreffende System charakteristische

¹⁾ Gefunden von H. FREY im hiesigen Institut.

²⁾ Siehe dazu H. KÜHL, Z. Zement 17 (1928), 686 und E. DIEPSCHLAG u. H. FLIEGENSCHMIDT, Zentrbl. Hütten- u. Walzwerke 31 (1927), 551, 567, 587.

Konstante. Um eine solche Behauptung eindeutig aufstellen zu können, ist es aber notwendig, noch die Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis zu untersuchen. Als erstes mußte dabei geprüft werden, wie weit die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur sich nach der Gleichung (I) (S. 138) berechnen läßt. Die Gleichung (I) ist unter der Voraussetzung abgeleitet, daß diejenige Komponente, die hauptsächlich durch das Reaktionsprodukt diffundiert, im großen Überschuß vorhanden ist, daß sie also das Korn der anderen Substanz völlig umgibt. Bei anderen Mischungsverhältnissen wird diese Voraussetzung nicht mehr inne gehalten und es mußte daher untersucht

Tabelle 5
Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenem Mischungsverhältnis
von $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$

a) Mol. Mischungsverhältnis b) Temp. in °C c) k'	Zeit in Min.	Umsatz gef.	Umsatz ber.	Differenz
a) 1 : 5 b) 543° c) 0,000555	1'	6,5	6,9	— 0,4
	4'	11,7	13,4	— 1,7
	10'	19,8	20,7	— 0,9
	15' 30''	25,5	25,3	+ 0,2
	20' 30''	27,9	28,7	— 0,8
	30' 30''	35,0	34,1	+ 0,9
	40' 30''	38,5	38,5	0,0
	59' 30''	45,0	45,2	— 0,2
	78' 30''	50,7	50,5	+ 0,2
a) 1 : 1 b) 565° c) 0,00104	1'	6,3	9,3	— 3,0
	5'	19,3	20,1	— 0,8
	10' 30''	28,1	28,2	— 0,1
	20' 30''	38,7	37,7	+ 1,0
	40' 30''	50,0	49,8	+ 0,2
	59' 30''	57,8	57,6	+ 0,2
	71' 30''	62,0	61,5	+ 0,5
a) 5 : 1 b) 527° c) 0,00138	1'	9,1	10,7	— 1,6
	4' 10''	21,3	21,1	+ 0,2
	10' 40''	32,5	32,2	+ 0,3
	20' 40''	42,6	42,6	0,0
	29' 40''	49,5	49,1	+ 0,4
	50' 40''	59,7	60,2	— 0,5
	60' 40''	64,1	64,2	— 0,1
	80' 40''	71,3	70,5	+ 0,8
a) 10 : 1 b) 568° c) 0,020	1' 20''	41,5	41,7	— 0,2
	2'	48,3	48,8	— 0,5
	3'	57,4	57,0	+ 0,4
	4'	61,4	63,1	— 1,7
	5'	67,0	68,0	— 1,0
	7'	76,0	75,5	+ 0,5
	9'	79,8	80,9	— 1,1

werden, ob die Gleichung trotzdem noch stimmt. Zu diesem Zweck wurden Mischungen von $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ im molaren Verhältnis 1 : 5, 1 : 1, 5 : 1 und 10 : 1 hergestellt und die Reaktionsgeschwindigkeiten in genau der gleichen Weise bei verschiedenen Temperaturen gemessen, wie wir das in der VIII. Mitteilung beschrieben haben. Aus der großen Reihe von Versuchen, bei denen stets das gleiche Resultat herauskam, sollen je eine von jedem Mischungsverhältnis herausgegriffen werden.¹⁾ In Tabelle 5 sind die gefundenen Umsätze mit denen nach Gleichung (I) berechneten verglichen. Die Übereinstimmung ist in allen Fällen gut. Wir sehen also, daß die Gleichung auch anderen Mischungsverhältnissen gerecht wird, obwohl die gemachte Voraussetzung nicht mehr erfüllt ist. Leicht verständlich ist das noch bei den Mischungen 1 : 5 bis 1 : 1, in denen MoO_3 im Überschuß bzw. nicht im Unterschluß vorhanden ist. Denn wie von uns schon mehrfach wahrscheinlich gemacht werden konnte²⁾, diffundiert in dem System $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ hauptsächlich das MoO_3 . Geht man nun von einem großen Überschuß von MoO_3 zu gleichen molaren Verhältnissen, dann wird jedes CaCO_3 -Korn immer weniger völlig von MoO_3 eingehüllt sein. Es kann daher nicht mehr an der ganzen Oberfläche Diffusion eintreten. Bei stärkeren Umsetzungen wird außerdem an einzelnen Stellen die Diffusion nach einiger Zeit aufhören, weil kein freies MoO_3 mehr vorhanden ist. Das kann in der Weise in der mathematischen Formulierung zum Ausdruck kommen, daß nur die Konstante k' sich verkleinert. Geht man aber zu einem Überschuß von CaCO_3 , so müßte man erwarten, daß das MoO_3 -Korn in die Umgebung diffundiert. Unter dieser Voraussetzung erhält man aber eine andere Gleichung für die Abhängigkeit des Umsatzes von der Zeit. Es scheint daher Theorie und Praxis nicht ganz übereinzustimmen. Man darf aber nicht vergessen, daß über die Art der Diffusion der Reaktionsteilnehmer noch keine Klarheit bei diesen Umsetzungen herrscht. Darüber gibt uns auch die mathematische Berechnung leider keine Auskunft. Denn, wie wir früher zeigten³⁾, führt die Anwendung zweier verschiedenartiger Vorstellungen über die Art der Diffusion zu derselben Gleichung.

Wenn man mit dem gleichen Ausgangsmaterial arbeitet, so muß man erwarten, daß beim Übergang eines Überschusses der einen

¹⁾ Näheres siehe Dissertation E. HOFFMANN.

²⁾ W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 1; **174** (1928), 11; **191** (1930), 171.

³⁾ W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 1.

Komponente zu einem Überschuß der anderen die Konstante k' bei der gleichen Temperatur erst abnimmt, dann wieder zunimmt. Daß das der Fall ist, erkennt man an zwei Beispielen, die hier angeführt werden mögen, die Reaktion $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ bei 543° und die Reaktion $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ bei 1080° . Sie sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

Mol. Mischverh.	1 : 10	1 : 5	1 : 3	1 : 1	3 : 1	5 : 1	10 : 1
$\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ bei 543°		0,00094		0,00042		0,00247	0,00708
$\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ bei 1080°	0,000196	0,000160	0,000098	0,000023	0,000070	0,000089	0,000163

Nachdem auf diese Weise festgestellt war, daß auch bei anderen Mischungsverhältnissen die Gleichung (I) anwendbar ist, konnte zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten geschritten werden. Das geschah wieder an den Systemen $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ und $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$. Aus dem gleichen Ausgangsmaterial wurden Mischungen im molaren Verhältnis 1:10, 1:5, 1:3, 1:1, 3:1, 5:1 und 10:1 hergestellt, getrocknet und der prozentuale Umsatz bei verschiedenen Temperaturen nach einer bestimmten Zeit wie früher gemessen.

Bei der Reaktion $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ entsteht im festen Zustande nur die eine Verbindung CaMoO_4 .¹⁾ Es ist also die Berechnung des Umsatzes aus dem Gewichtsverlust immer die gleiche. Anders ist es bei $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$. Hier fanden wir früher¹⁾ bei großem Überschuß von SiO_2 die Verbindung BaSiO_3 , bei großem Überschuß von BaCO_3 die Verbindung Ba_2SiO_4 . Da die Berechnung des Umsatzes stets von der im Unterschluß angewandten Komponente auszugehen hat, ist es bei den molaren Verhältnissen 3:1, 5:1 und 10:1 nicht einerlei, nach welcher der beiden Gleichungen



oder



die Reaktion erfolgt. Die tatsächlichen Umsetzungen verlaufen nach beiden Gleichungen. Um sie zu finden, hätte man die in Reaktion getretene Kieselsäure bestimmen müssen. Rechnet man aber aus der abgegebenen Menge CO_2 nach beiden obigen Gleichungen die Umsätze aus und daraus die α -Werte, so erhält man praktisch die gleichen

¹⁾ W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. **174** (1928), 11.

Zahlen. Es war demnach unnötig, die schwierigere Bestimmung der in Reaktion getretenen Kieselsäure vorzunehmen.

In Tabelle 7 und Fig. 5 finden sich die prozentualen Umsetzungen der Reaktion $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$, berechnet unter der Voraussetzung, daß sich Metasilikat bildet, und in Tabelle 8 und Fig. 6 diejenigen der molaren Mischungen 3:1, 5:1 und 10:1 unter der Annahme, daß nur Orthosilikat entsteht. In Tabelle 9 und Fig. 7 sind die Versuchsergebnisse der Reaktion $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ zusammengestellt.

Tabelle 7

$\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ (Umsatz ber. nach $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$)
Erhitzungsdauer 120 Min.

Mol. Misch.- verhältnis	Temperatur in °C	Umsatz in %	$\log k' \cdot 10^5$	a	C
1 : 10	895	12,6	0,207	22200	$2,7 \cdot 10^3$
	935	16,1	0,430		
	990	21,2	0,688		
	1037	30,6	1,041		
	1080	38,9	1,282		
1 : 5	900	10,7	0,061	23500	$8,7 \cdot 10^3$
	920	12,6	0,207		
	965	17,3	0,497		
	1020	25,2	0,851		
	1090	37,4	1,243		
1 : 3	935	11,4	0,090	23700	$7,7 \cdot 10^3$
	970	14,5	0,336		
	1040	22,6	0,748		
	1065	28,6	0,970		
	1090	29,3	0,999		
1 : 1	910	4,0	0,176 - 1	24500	$4,0 \cdot 10^3$
	946	5,6	0,489 - 1		
	1000	8,5	0,856 - 1		
	1058	12,1	0,170		
	1100	16,9	0,476		
3 : 1	950	8,7	0,854 - 1	27100	$3,5 \cdot 10^4$
	980	12,2	0,176		
	1030	19,5	0,607		
	1058	21,0	0,679		
	1080	25,1	0,847		
5 : 1	930	7,9	0,784 - 1	28400	$1,0 \cdot 10^5$
	970	11,5	0,124		
	990	12,5	0,199		
	1050	20,2	0,641		
	1095	30,8	1,045		
10 : 1	940	10,4	0,035	29400	$4,4 \cdot 10^5$
	980	16,4	0,427		
	1022	22,6	0,750		
	1067	30,2	1,133		
	1110	41,6	1,352		

Fig. 5.
Temperaturabhängigkeit
der Reaktion
 $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ bei ver-
schiedenen Mischungs-
verhältnissen (berechnet
nach $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_3 \rightarrow$
 $\text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$)

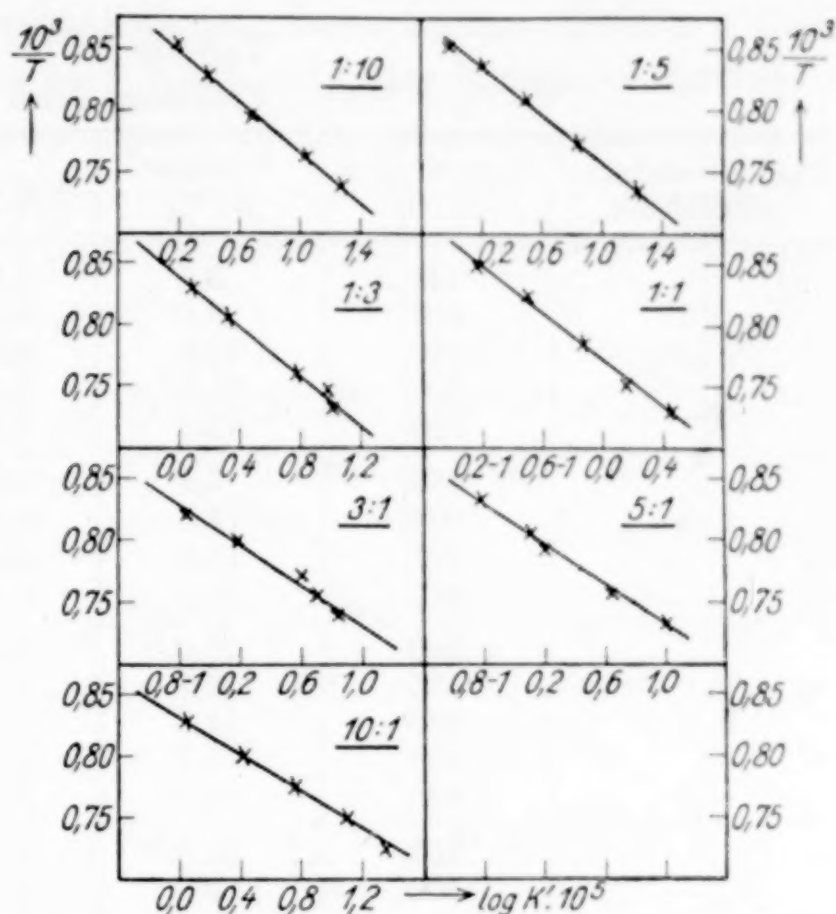


Tabelle 8

$\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ (Umsatz berechnet nach $2\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Ba}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2$).
Erhitzungsdauer 120 Minuten

Mol. Misch.-Verh.	Temp. in °C	Umsatz in %	$\log k' \cdot 10^5$	a	C
3 : 1	950	4,4	0,236 - 1	27700	$1,4 \cdot 10^4$
	980	6,1	0,566 - 1		
	1030	9,8	0,976 - 1		
	1058	10,5	0,045		
	1080	12,5	0,199		
5 : 1	930	4,0	0,176 - 1	27700	$1,5 \cdot 10^4$
	970	5,8	0,513 - 1		
	990	6,3	0,593 - 1		
	1050	10,1	0,013		
	1095	15,4	0,387		
10 : 1	940	5,3	0,441 - 1	27300	$1,9 \cdot 10^4$
	980	8,1	0,932 - 1		
	1022	11,3	0,111		
	1067	15,1	0,371		
	1110	20,7	0,666		

Fig. 6.
Temperaturabhängigkeit
der Reaktion
 $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ bei ver-
schiedenen Mischungs-
verhältnissen (berechnet
nach $2\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow$
 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2$)

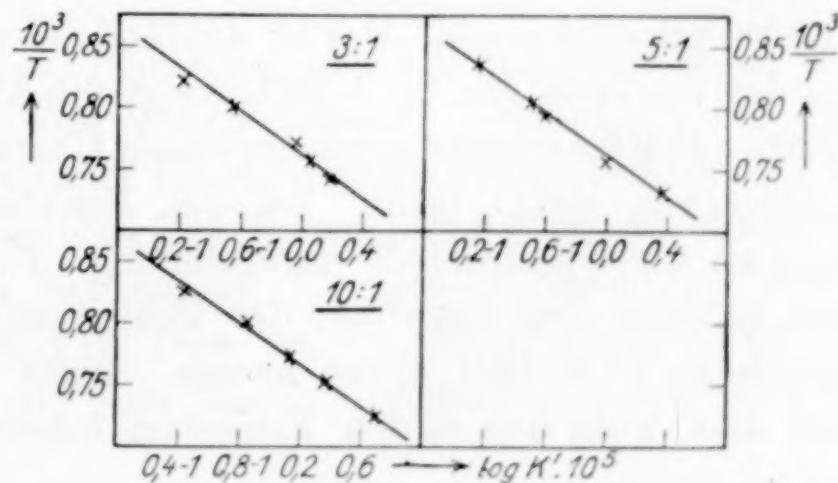


Tabelle 9
 $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$. Erhitzungsdauer 90 Minuten

Mol. Mischungs- verhältnis	Temperatur in °C	Umsatz in %	$\log k' \cdot 10^5$	a	C
1 : 10	445	3,4	0,160 – 1	37900	$1,3 \cdot 10^{17}$
	457	5,0	0,508 – 1		
	480	13,4	0,388		
	500	21,7	0,834		
	530	45,8	1,579		
1 : 5	480	7,1	0,817 – 1	31100	$5,5 \cdot 10^{12}$
	503	12,6	0,331		
	527	16,6	0,549		
	547	31,7	1,198		
1 : 3	560	27,0	1,033	31000	$2,1 \cdot 10^{11}$
	575	39,7	1,428		
	580	44,6	1,459		
	587	51,2	1,702		
	598	54,2	1,766		
1 : 1	552	24,8	0,962	34400	$9,5 \cdot 10^{12}$
	560	29,9	1,141		
	580	40,0	1,435		
	598	60,9	1,904		
	609	74,4	2,170		
3 : 1	465	6,5	0,745 – 1	33400	$2,6 \cdot 10^{14}$
	480	10,2	0,143		
	502	17,6	0,638		
	515	27,7	1,067		
	535	43,6	1,526		
5 : 1	465	6,9	0,786 – 1	32900	$1,6 \cdot 10^{14}$
	485	13,4	0,388		
	505	23,0	0,888		
	530	35,6	1,316		
	550	59,8	1,882		
10 : 1	465	8,0	0,921 – 1	30800	$1,2 \cdot 10^{13}$
	480	12,8	0,347		
	505	23,2	0,897		
	555	59,7	1,881		

Während die Konstanten k' sich sehr stark verändern, wenn man sie bei den gleichen Temperaturen, aber verschiedenen Mischungsverhältnissen vergleicht, zeigen die a -Werte in beiden Systemen nur geringe Schwankungen. Das ist deutlich aus den Tabellen zu ersehen. Bei der Reaktion $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ steigt die Ablösearbeit langsam von 22200—29400 an, wenn man von einem Überschuß an Quarz zu einem solchen von BaCO_3 geht. Bei der Reaktion $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ sind dagegen die Unterschiede unregelmäßig. Die Schwankungen liegen zum größten Teil innerhalb der Fehlergrenze, nur das Mischungsverhältnis 1:10 fällt etwas heraus. Beim System $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ darf man wohl aus diesen Tatsachen folgern, daß der a -Wert un-

abhängig vom Mischungsverhältnis ist. Beim System $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ sind zwar die Unterschiede auch recht klein, das konstante Ansteigen könnte aber auch durch eine langsame Änderung der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes, durch das die Diffusion geht, hervorgerufen sein. Wie wir schon erwähnten, entsteht bei großem Überschuß von SiO_2 in der Hauptsache Metasilikat, bei großem Überschuß von BaCO_3 Orthosilikat. Wenn die Ablösearbeiten dem Herauslösen der reaktionsfähigen Teilchen aus dem Reaktionsprodukt und nicht, wie es auch möglich ist, aus dem Kristallverband

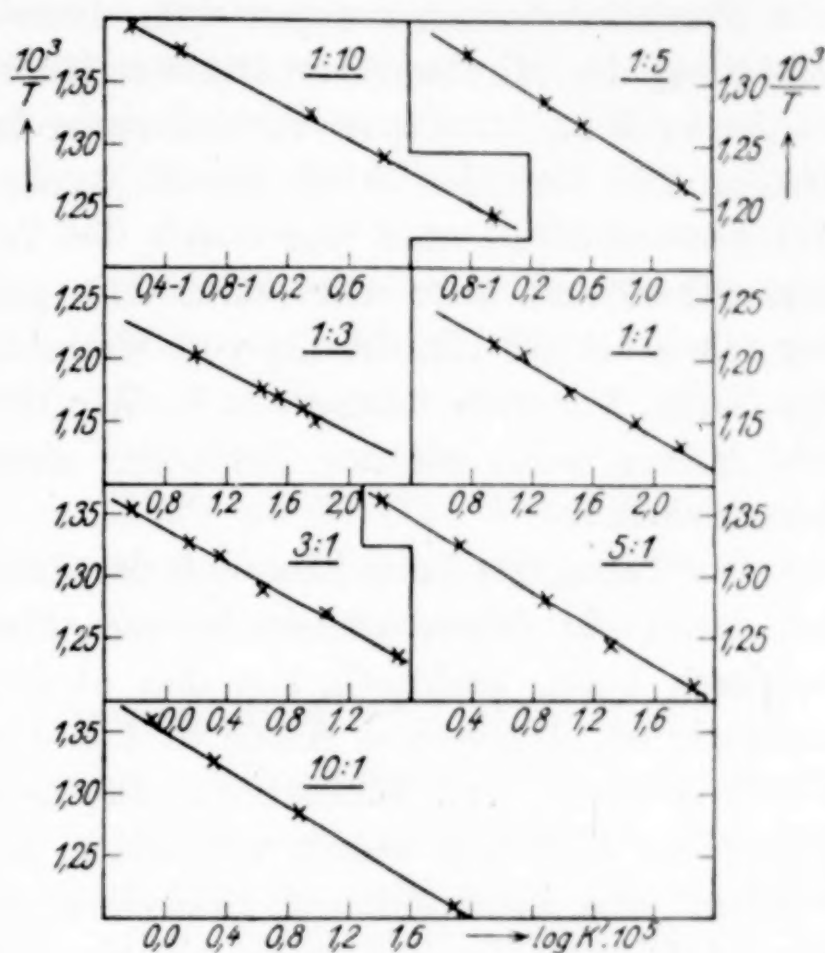


Fig. 7.

Temperaturabhängigkeit der Reaktion $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ bei verschiedenen Mischungsverhältnissen

der Ausgangskomponenten, zuzuweisen sind, so müssen selbstverständlich bei Änderung der Zusammensetzung auch Änderungen des α -Wertes resultieren. Ein genaues Festlegen auf die eine oder andere Möglichkeit ist aber noch nicht zulässig.

Folgerungen

Fassen wir die Ergebnisse der gefundenen Tatsachen zusammen, so finden wir, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur außerordentlich empfindlich gegenüber Änderung einer Reihe von äußeren Faktoren ist, wie verschiedene Herstellungsart der Ausgangskomponenten, Beimengungen, Mischungsverhältnis und natürlich Korngröße. Unter diesen befinden sich Dinge, die sich nur sehr schwer reproduzieren lassen, wie die Herstellungsart. Man darf demnach k' nicht als eine einer bestimmten Reaktion charakteristische Konstante bei bestimmter Temperatur ansehen. Anders ist es mit der Ablösearbeit α . Diese ist von der Herstellungsart der Ausgangskomponenten und vom Mischungsverhältnis mindestens bei

den Reaktionen, die nur eine Verbindung bilden, unabhängig. Sie verändert sich nur wenig, wenn Verunreinigungen oder Beimengungen von Fremdsubstanzen zugegen sind. Dasselbe ist auch der Fall bei Änderung des Mischungsverhältnisses bei solchen Umsetzungen, bei denen zwei oder mehrere Verbindungen im Reaktionsprodukt auftreten. Die Veränderlichkeit der k' -Konstanten macht sich also im Temperaturkoeffizienten nur durch die Veränderung des C -Wertes bemerkbar, dort aber sehr stark. Die gleiche Erscheinung hatten wir schon bei der Einwirkung von Wasserdampf auf die Reaktionen im festen Zustande festgestellt.¹⁾ Wir dürfen wohl deshalb nicht fehl gehen, wenn wir zur Erklärung eine entsprechende Deutung heranziehen.

Die Tatsachen legen klar, daß die Energiemenge, die notwendig ist, damit ein Gitterbaustein inneren Platzwechsel ausführen und reagieren kann, praktisch von den oben genannten Faktoren unabhängig ist. Denn diese Größe wird ja durch den a -Wert zum Ausdruck gebracht (vgl. Einleitung). Dagegen müssen die Stellen, an denen die Diffusion besser vonstatten geht, wesentlich verändert werden. Das kann dadurch geschehen, daß die Ausgangssubstanz sowohl feinkörniger als auch mit einer rauheren Oberfläche, mit Spalten, Rissen und Poren auftritt. Auch das Reaktionsprodukt wird verschiedenartig sich ausbilden, wenn das Korn, auf dem es aufwächst und aus dem es entsteht, andersartig aufgebaut ist. Dadurch wird die Diffusionsmöglichkeit auch eine andere werden.

Wie wir schon in der Einleitung auseinandersetzen, stimmen diese Behauptungen sehr gut mit den gefundenen Tatsachen überein. Je oberflächenreicher ein Gebilde ist, um so schneller geht die Diffusion und Reaktion vor sich. Ein schönes Beispiel dafür können wir noch aus der Arbeit des einen von uns mit W. STAMM²⁾ entnehmen. Es handelt sich um die Reaktion zwischen MgO und $ZnAl_2O_4$. Legt man eine Pastille von MgO auf eine von Zinkspinell, erhitzt sie mehrere Tage auf 1200° , so findet man, daß das Al_2O_3 in die MgO -Pastille hineingewandert ist, um dort Magnesiumspinell zu bilden. Löst man nun vorsichtig das MgO in verdünntem HCl auf, so bleibt eine zusammenhängende, etwa 0,01 cm starke Haut von Spinell zurück, die in Wabenstruktur Verdickungen von etwa 0,04 cm enthält. Diese Verdickungen befinden sich genau an den gleichen Stellen, wo auf der MgO -Pastille vor der Reaktion sehr feine dünne Risse

¹⁾ W. JANDER u. W. STAMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 65.

²⁾ W. JANDER u. W. STAMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **199** (1931), 165.

waren, in denen sich während des Schleifens der Pastille staubfeines MgO-Pulver angesammelt hatte.

Mit dieser Deutung können wir auch leicht die Veränderlichkeit der C -Konstante durch Beimengungen verstehen. Denn die Fremdstanz wird die Beschaffenheit der Ausgangskomponenten und des Reaktionsproduktes verändern. Anders ist es aber mit dem a -Wert. Man müßte hier erwarten, daß sich die Ablösearbeit nur dann verändert, wenn die Beimengung mit einem der Ausgangsstoffe oder mit dem Reaktionsprodukt Mischkristalle bildet. Wenn sie dagegen sich nicht mischt, so dürfte keine Änderung eintreten. Gefunden wurde aber bei Zusatz von NaCl zum System $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ eine Erhöhung des a -Wertes von 33000 auf 39000. Woher das kommt, ist noch nicht klar. Ehe man aber hier irgendwelche Schlüsse ziehen darf, muß man ein größeres Versuchsmaterial abwarten.

Zusammenfassung

Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit von Umsetzungen im festen Zustande durch verschiedene Herstellungsart der Ausgangssubstanzen, durch Beimengungen und durch Mischkristallbildung wurde untersucht. Die Aufklärung konnte durch Bestimmung des Temperaturkoeffizienten erfolgen. Dabei wurde folgendes gefunden:

1. Eine Änderung der Herstellungsbedingungen ruft keine Änderung der Ablösearbeit hervor. Dagegen werden diejenigen Stellen, an denen die Diffusion besser vonstatten geht, vermehrt oder vermindert.

2. Beimengungen können eine geringe Änderung der Ablösearbeit hervorrufen. Der C -Wert wird aber wesentlich mehr beeinflußt.

3. Bei verschiedenem Mischungsverhältnis bleibt die Ablösearbeit konstant, wenn bei der Umsetzung nur eine Verbindung sich bildet; dagegen kann sie einen Gang aufweisen, wenn mehrere Verbindungen entstehen.

Alle diese Erscheinungen stehen in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Vorstellungen.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1931.

Eine oxydimetrische Bestimmung des Natriums

Von H. GALL und K. H. HEINIG

Von den Tripelsalzen des Urans ist zum Nachweis des Natriumions zuerst das Natriummagnesiumuranylacetat, das nach BLANCHETIERE¹⁾ die Formel $(\text{UO}_2)_3\text{MgNa}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ besitzt, herangezogen worden. Zu quantitativen Zwecken ist jedoch dieses Salz nach den Untersuchungen von CREPAZ²⁾, sowie PERIETZEANA³⁾ nicht geeignet, weshalb H. BARBER und I. M. KOLTHOFF⁴⁾ das Tripelsalz Natriumzinkuranylacetat von der Formel $(\text{UO}_2)_3\text{ZnNa}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als gravimetrische Bestimmungsform vorgeschlagen haben. Die beiden Autoren bringen das Hexahydrat unmittelbar zur Wägung, wobei sehr genaue Resultate, die wir bestätigen können, erhalten wurden. Da der gesamte Niederschlag nur 1,49% Natrium enthält, sind geringfügige Schwankungen des Wassergehaltes ohne Belang. Unter den Komponenten des Tripelsalzes ist am schärfsten das Verhältnis Natrium zu Uran wie 1 : 3 definiert, weshalb der Gedanke nahelag, die Bestimmung des Natriums auf eine Titration des reduzierten Urans zurückzuführen, wodurch auch jede Unsicherheit über den Wassergehalt ausgeschlossen ist. Ein weiterer Grund für die Wahl dieses Weges war das außerordentlich günstige Äquivalentverhältnis, da einem Natrium ein Verbrauch von 6 Äquivalenten Sauerstoff entspricht.

Reduktion von Uranylsalzen

Die notwendige Voraussetzung für diese Titration war die Kenntnis des Verlaufs der Reduktion von Uranylsalzen, über die sehr widersprechende Angaben in der Literatur zu finden sind. Ein Teil der Autoren nimmt an, daß mit Zink im Jonesreduktor die Reduktion quantitativ zu vierwertigem Uran führt. In neuerer Zeit haben GUSTAVSON und KNUDSON⁵⁾ sowie MÜLLER und FLATH⁶⁾ die An-

¹⁾ BLANCHETIERE, Bull. Soc. chim. [4] **33** (1923), 807.

²⁾ CREPAZ, Ann. chim. appl. **16** (1926), 219.

³⁾ PERIETZEANA, Bull. Soc. chim. Romania **9** (1927), 17.

⁴⁾ H. BARBER u. J. M. KOLTHOFF, Journ. Amer. chem. Soc. **50** (1928), 1625.

⁵⁾ GUSTAVSON u. KNUDSON, Journ. Amer. chem. Soc. **44** (1922), 2756.

⁶⁾ MÜLLER u. FLATH, Z. Elektrochem. **29** (1923), 500.

gaben älterer Autoren, wonach keine Überreduktion stattfinden soll, bestätigt. Ein anderer Teil der Autoren hat eine Überschreitung der vierwertigen Stufe des Urans festgestellt, die Bildung geringer Mengen von dreiwertigem Uran bedingt. PULMAN¹⁾ und später TREADWELL²⁾ sowie EWING und ELDRIDGE³⁾ haben bewiesen, daß bei Reduktion mit Zink oder Cadmium sich die Bildung von dreiwertigem Uran nicht vermeiden läßt. Wesentlich ist die Übereinstimmung aller Autoren, daß dreiwertiges Uran der Autoxydation unterliegt, sobald die reduzierte Lösung bei Zimmertemperatur mit Luft in Berührung kommt. Da für unsere Untersuchung die Frage der Überreduktion von grundlegender Bedeutung war, haben wir ausgehend von U_3O_8 , das aus mehrfach umgefälltem Ammoniumuranat gewonnen war, durch Abrauchen mit Schwefelsäure eine Lösung bekannten Urangehalts hergestellt. Als Reduktionsmittel benutzten wir elektrolytisch dargestelltes Cadmium und titrierten unter Ausschluß von Luft in vollkommen geschlossener Apparatur, wobei im Durchschnitt 2% an dreiwertigem Uran zu beobachten waren. Eine weitere Bestätigung für das Auftreten von dreiwertigem Uran bei Reduktion von Uranylsalzen durch Cadmium konnten wir dadurch erbringen, daß wir das Uran in dem nach den Angaben von H. BARBER und I. M. KOLTHOFF⁴⁾ dargestellten Natriumzinkuranylacetat ebenfalls reduzierten und in Kohlensäureatmosphäre mit 0,1 n- $KMnO_4$ titrierten. Einen Teil der erhaltenen Resultate zeigt Tab. 1.

Tabelle 1

Angewandtes Natriumzink- uranylacetat in g	Entsprechendes Uran in g	Gefunden Uran in g	Differenz in mg Uran	Prozentgehalt an U^{III}
1,3684	0,6355	0,6457	10,2	1,60
0,5342	0,2481	0,2549	6,8	2,74
1,2158	0,5646	0,5710	6,4	1,13
0,5132	0,2383	0,2432	4,9	2,06
1,0500	0,4875	0,4985	11,0	2,25
0,6737	0,3129	0,3202	7,3	2,33

Durch diese Versuche war sichergestellt, daß bei Reduktion von Uranylsalzen durch Cadmium bis zu 3% dreiwertiges Uran auftreten kann. In Übereinstimmung mit den obenerwähnten Autoren geht

¹⁾ PULMAN, Z. anorg. Chem. **37** (1903), 113.

²⁾ TREADWELL, Helv. chim. Acta **5** (1922), 732.

³⁾ EWING u. ELDRIDGE, Journ. Amer. chem. Soc. **44** (1922), 1484.

⁴⁾ H. BARBER u. I. M. KOLTHOFF, l. c.

auch nach unseren Versuchen diese Überreduktion quantitativ zurück, sobald man die reduzierte Lösung mit Luftsauerstoff in Berührung bringt.

Offen blieb aber noch die Frage, in welchem Umfang vierwertiges Uran der Autoxydation unterliegt und welche Faktoren diesen Vorgang beeinflussen. Der Potentialverlauf eines Gemisches von Uranyl-salz und vierwertigem Uran läßt sich nach LUTHER und MITCHIE¹⁾ durch den Ausdruck darstellen:

$$E = E_0 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[\text{UO}_2^{++}][\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{++++}]} = E_0 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[\text{UO}_2^{++}]}{[\text{U}^{++++}]} + 0,0591 \log [\text{H}^+]^2.$$

Die Lage des Potentials hängt abgesehen von dem Verhältnis der beiden Kationen noch in starkem Maße von der Konzentration des Wasserstoffions ab. Eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration verschiebt das Potential nach der positiven Seite, weshalb theoretisch zu erwarten war, daß die Autoxydation von vierwertigem Uran durch Wasserstoffion gehemmt wird. Um die Richtigkeit dieser Anschauung zu beweisen, haben wir durch eine Lösung von Uran(IV)-sulfat, die unter Kohlendioxyd aufbewahrt war, bei verschiedenen Säurekonzentrationen Luft eine Stunde lang durchgeleitet. Tab. 2 enthält die Ergebnisse dieser Messung.

Tabelle 2

Vers.-Nr.	Gesamtkonzentration: 0,65 Millimol $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ in 100 cm^3					
	Normalität der Säure	Verbrauch KMnO_4 0,1 n.	Gefunden in g Uran	Differenz in mg Uran	Autoxydationseffekt in %	Zeitdauer d. Oxydation in Min.
1	1,0	12,98	0,1546	0	0	0
2	0,1	12,33	0,1468	7,8	5,0	60
3	0,2	12,61	0,1503	4,3	2,8	60
4	0,5	12,90	0,1536	1,0	0,7	60
5	1,0	13,0	0,1548	0,2	0,1	60
6	1,0	12,98	0,1546	0	0	0

Die Autoxydation nimmt hiernach mit steigender Wasserstoffionenkonzentration ab, so daß es zweckmäßig ist, die Reduktion in ungefähr 1 n- H_2SO_4 , bei der keine Oxydation mehr eintritt, auszuführen. Bei sehr hohen Säurekonzentrationen machen sich Störungen in anderer Richtung bemerkbar. Damit waren alle Voraussetzungen für die Urantitration gegeben.

¹⁾ LUTHER u. MITCHIE, Z. Elektrochem. 14 (1908), 826.

Bestimmung des Natriums

Die Standardlösung des Natriums bereiteten wir durch Auflösen einer gewogenen Menge Natriumchlorids „zur Analyse“, das bei 600° geschmolzen war. Die Lösung, die pro Kubikzentimeter 0,0200 g NaCl entsprechend 0,00786 g Na⁺ enthielt, wurde einer Mikrobürette entnommen, die eine Ablesegenauigkeit von 0,01 cm³ gestattete, so daß mit Sicherheit 0,1 mg Na⁺ zu erfassen war.

Das Reagens zur Fällung des Natriumions bereiteten wir nach den Angaben von H. BARBER und I. M. KOLTHOFF. 10 g feinst gepulvertes Uranylacetat wurden mit 6 g 30%iger Essigsäure versetzt und die ganze Menge mit Wasser auf 65 g aufgefüllt, worauf durch Erwärmen alles gelöst wurde. Eine zweite Lösung wurde aus 30 g Zinkacetat und 3 g 30%iger Essigsäure, die ebenfalls mit Wasser auf 65 g aufgefüllt wurde, bereit. Die beiden Lösungen wurden heiß zusammengegeben und 24 Stunden sich selbst überlassen, damit sich der Natriumgehalt der Reagenzien in Form des Tripelsalzes abscheidet, wodurch gleichzeitig eine Sättigung an Tripelsalz erzielt wird.

Zur Fällung wird je 1 cm³ der Natriumchloridlösung mit 10 cm³ Reagens versetzt, vorsichtig durchmischt und nach mindestens halbstündigem Stehen durch ein Jenaer Glasfilter abfiltriert. Ohne trocken zu saugen, haben wir mit Alkohol verschiedener Konzentration ausgewaschen, um die letzten Anteile des Reagens zu entfernen. Brauchbare Resultate erhielten wir mit 59,4%igem Alkohol. Tabelle 3 enthält die erhaltenen Resultate.

Tabelle 3

Angew. Gramm Natriumion	Verbraucht KMnO ₄ 0,1 n.	Gefunden Gramm Natriumion	Differenz in mg Natriumion
0,0118 ₈	30,59	0,0117 ₂	− 0,1 ₆
0,0039 ₃	10,46	0,0040	+ 0,0 ₇
0,0039 ₃	10,28	0,0039 ₄	+ 0,0 ₁
0,0095 ₉	25,1	0,0096 ₂	+ 0,0 ₃
0,0094 ₄	25,28	0,0096 ₅	+ 0,2 ₁
0,0157 ₃	41,17	0,0157 ₇	+ 0,0 ₄

Bei der Diskussion der Fehlerquellen haben wir jedoch gefunden, daß die Verweilzeit des Alkohols von erheblichem Einfluß auf das Resultat ist. Eine Erklärung findet diese Tatsache in der Löslichkeit des Tripelsalzes in 59%igem Alkohol, die den zehnfachen Betrag der Löslichkeit in 95%igem Alkohol ausmacht. Der Verlust an Tripelsalz wird in variabler Weise durch geringe Mengen okkludierten Alkohols kompensiert, dessen Menge bei der oxydimetrischen Bestimmung

ins Gewicht fällt. Wir sind deshalb dazu übergegangen Eisessig zu verwenden, der keinen Permanganatverbrauch zeigen darf. Nach der folgenden Arbeitsmethode haben wir die unten aufgeführten Werte erhalten.

Arbeitsmethode

Zu 1 cm³ der Natriumchloridlösung, die höchstens 20 mg NaCl im Kubikzentimeter enthalten soll, gibt man in einer kleinen Schale 10 cm³ des filtrierten Reagens, wobei es vermieden werden soll, das Fällungsreagens an der Wand herabfließen zu lassen, da sonst die Möglichkeit einer Kristallisation von Uranylzinkacetat besteht. Durch vorsichtiges Rühren werden die beiden Lösungen vermischt, während sich gleichzeitig das Tripelsalz abzuscheiden beginnt. Nach mindestens halbstündigem Stehen wird, ohne Luft durchzusaugen, auf ein trocknes Jenaer Glasfilter filtriert. Mit kleinen Mengen Reagens werden die Reste des Tripelsalzes herausgespült und schließlich mit 20–30 cm³ Eisessig, der mit Natriumzinkuranylacetat gesättigt ist, ausgewaschen. Nachdem einige Minuten Luft durchgesaugt ist, wird das auf dem Filter befindliche Tripelsalz in 30 bis 50 cm³ 5 n-H₂SO₄ gelöst, mit Wasser nachgespült und anschließend durch eine 6 cm hohe Schicht von elektrolytisch dargestelltem Cadmium filtriert, das mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen wird. Da sich bei längerem Gebrauch des Cadmiumreduktors feiner Metallstaub bildet, haben wir die abtropfende reduzierte Lösung nochmals über ein Filter laufen lassen, wobei auch Oxydation der letzten Spuren von Uran(III)sulfat erzielt wird. Die grüne Lösung von Uran(IV)sulfat wird bis zur typischen gelbbraunen Umschlagsfarbe mit 0,1 n-KMnO₄ titriert. Tabelle 4 enthält die nach dieser Methode erhaltenen Werte.

Tabelle 4

Angew. Gramm NaCl	Entsprech. Gramm Na	Kubik- zenti- meter Reagens	Verbraucht KMnO ₄ 0,1 n.	Gefunden Gramm Na	Differenz in mg Na	Relativer Fehler in %
0,0340 ₁	0,0133 ₈	20	34,63	0,0132 ₇	– 0,1 ₁	– 0,8
0,0223 ₇	0,0088	15	23,36	0,0089 ₆	+ 0,1 ₆	+ 1,8
0,0196	0,0077 ₁	10	19,99	0,0076 ₆	– 0,0 ₅	– 0,7
0,0200 ₃	0,0078 ₇	10	20,64	0,0079 ₁	+ 0,0 ₄	+ 0,5
0,0187 ₈	0,0073 ₉	10	19,35	0,0074 ₂	+ 0,0 ₃	+ 0,4
0,0437 ₂	0,0172	20	44,72	0,0171	– 0,1	– 0,6
0,0114 ₉	0,0045 ₂	10	11,89	0,0045 ₆	+ 0,0 ₄	+ 0,9
0,0215	0,0084 ₆	15	22,06	0,0084 ₆	± 0,0	± 0,0

Der relative Fehler, der für die Beurteilung der Genauigkeit maßgebend ist, beträgt im Durchschnitt $-0,5\%$ bis $+0,7\%$ bei einer durchschnittlichen Einwaage von 23 mg NaCl.

Die Grenze der Empfindlichkeit dieser Titrationsmethode war damit noch nicht erreicht, da $0,1\text{ cm}^3$ $0,1\text{ n-KMnO}_4$ $0,038\text{ mg Na}$ entsprechen, bei Anwendung einer Mikrobürette sogar noch 10γ zu erfassen waren. Wir sind deshalb dazu übergegangen, jeweils einzelne Proben abzuwiegen. Zur Wägung diente eine Mikrowaage von BUNGE mit eingebautem Mikroskop zur Beobachtung der Ausschläge. Die Substanz wurde in Wägegläschen, die mit Verschlußkappe versehen waren, gewogen und das leere Gläschen zurückgewogen. Die Einwaage lösten wir in $1\text{--}2\text{ cm}^3$ Wasser und titrierten Uran nach der oben beschriebenen Methode unter Benutzung einer geeichten Präzisionsbürette. In Tabelle 5 sind die auf Mikroeinwaagen basierenden Ergebnisse enthalten.

Tabelle 5

Angewandt Gramm NaCl	Entsprech. Gramm Na	Kubik- zenti- meter Reagens	Ver- braucht KMnO ₄ 0,1 n.	Gefunden Gramm Na	Differenz in mg Na	Relativer Fehler in %
0,010828	0,004258	10	11,14	0,004270	0,012	+ 0,28
0,017352	0,006825	10	17,77	0,006809	0,016	- 0,23
0,016194	0,006369	10	16,75	0,006417	0,048	+ 0,75
0,014564	0,005728	10	14,98	0,005741	0,013	+ 0,23
0,016061	0,006317	10	16,27	0,006237	0,08	- 1,26
0,010828	0,003252	10	8,47	0,003247	0,005	- 0,15
0,018135	0,007132	10	18,59	0,007124	0,008	- 0,11
0,018636	0,007329	10	19,22	0,007368	0,039	+ 0,53
0,009562	0,003760	10	9,83	0,003768	0,008	+ 0,21
0,029077	0,01144	15	30,02	0,01150	0,06	+ 0,52
0,029557	0,011360	15	30,02	0,01150	0,14	+ 1,23
0,059613	0,023440	30	60,99	0,023376	0,064	- 0,27
0,030615	0,012041	15	31,38	0,012028	0,013	- 0,11
0,023646	0,009300	15	24,19	0,009271	0,029	- 0,31

Bei einer durchschnittlichen Einwaage von $0,021762\text{ g NaCl}$ beträgt hier der mittlere Fehler $+0,53\%$ bis $-0,35\%$. Die mittlere Fehlerbreite ist damit um $0,32\%$ gegenüber den Werten der Tabelle 4 gesenkt.

Wie schon oben erwähnt, lassen sich bei Anwendung einer Mikrobürette mit einer Ablesegenauigkeit von $0,01\text{ cm}^3$ noch 10γ mit Sicherheit erfassen. Der Endstand der Mikrobürette wurde nach 5 Minuten abgelesen. In Tabelle 6 sind einige der erhaltenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 6

Angewandt Gramm NaCl	Entsprech. Gramm Na	Kubik- zenti- meter Reagens	Ver- braucht KMnO ₄ 0,1 n	Gefunden Gramm Na	Differenz in mg Na	Relativer Fehler in %
0,004380	0,001722	10	4,52	0,001732	0,01	— 0,58
0,005274	0,002074	10	5,42	0,002078	0,004	+ 0,19
0,006593	0,002593	10	6,81	0,002612	0,019	+ 0,73

Nachdem hier die durchschnittliche Einwaage nur 5,415 mg NaCl betrug, zeigt sich hier ein mittlerer relativer Fehler von $-0,58\%$ bis $+0,46\%$. Eine potentiometrische Bestimmung bietet in diesem Fall keinen Vorteil, weil sich bei Zimmertemperatur die Potentiale nur sehr langsam einstellen, dagegen bei erhöhter Temperatur der notwendige sorgfältige Luftausschluß die ganze Methode umständlich macht.

Die oben beschriebene Methode besitzt außerdem noch den Vorteil, daß es möglich ist Natrium neben Kalium zu bestimmen, da Kaliumzinkuranylacetat bedeutend leichter löslich ist als das entsprechende Natriumsalz. Nur wenn mehr als 50% Kalium vorliegt, wird nach unseren Versuchen die Natriumbestimmung gestört. Wie schon H. BARBER und I. M. KOLTHOFF vorgeschlagen haben, gelingt auch dann die Natriumbestimmung, sobald man Kalium als Perchlorat abscheidet, da nach NOYES und SAMMET¹⁾ die Löslichkeit von KClO₄ bei 20° 0,12 Millimol pro Kubikzentimeter beträgt, so daß der in Lösung befindliche Anteil an Kaliumion stets unterhalb der störenden Grenzkonzentration bleibt.

Dem Vorstand des Anorganischen Instituts, Herrn Geheimrat Prof. Dr. W. MANCHOT, sind wir für Überlassung einer Mikrowaage zu großem Dank verpflichtet.

¹⁾ NOYES u. SAMMET, Z. phys. Chem. **43** (1903), 530.

München, Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Oktober 1931.

Über die Polythermen der ternären Systeme, die neben Wasser je ein Sulfat der Alkalien und der Vitriolbildner enthalten. IV.

Von A. BENRATH

Mit 12 Figuren im Text

Das System $\text{ZnSO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$

Die Löslichkeitspolytherme des Zinksulfats zwischen 0° und 55° , die COHEN und HETTERSCHIJ¹⁾ ausgearbeitet haben, wurde übernommen. Die Löslichkeitskurve des Zinksulfatmonohydrats wurde von 100° abwärts neu bestimmt. Die Umwandlung des Hexahydrats in das Monohydrat geht, wie die Bildung der Kieserite überhaupt, sehr langsam vonstatten. Das Gleichgewicht stellt sich demnach nur langsam ein, so daß man die Lösung mit dem Bodenkörper wenigstens 1 Woche in Berührung lassen muß.

Tabelle 1 gibt die gefundenen Werte.

Tabelle 1

t°	% ZnSO_4	m	t°	% ZnSO_4	m
60	43,35	11,71	75	41,0	12,90
65	42,60	12,11	80	40,4	13,26
66	42,42	12,17	90	38,8	14,14
70	41,50	12,66	100	37,7	14,99

Die Löslichkeit des Monohydrats nimmt also wie diejenige aller Kieserite mit steigender Temperatur ab.

Kombiniert man obige Werte mit den von COHEN und HETTERSCHIJ angegebenen, so erhält man die in Fig. 1 gegebene Polytherme. Als Umwandlungspunkt des Hexahydrats in das Monohydrat erhält man bei der Extrapolation die Temperatur $55,5^\circ$. Er liegt also etwa 15° tiefer, als man ihn aus den Werten von ETARD²⁾ extrapoliert, ein

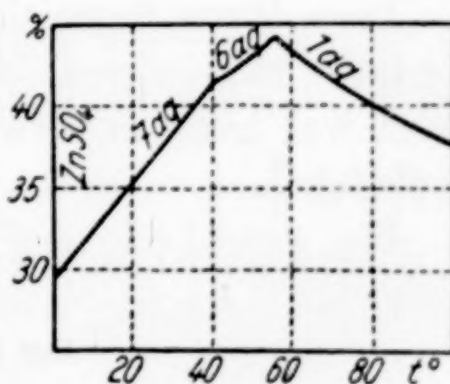


Fig. 1

¹⁾ E. COHEN u. C. W. G. HETTERSCHIJ, Z. phys. Chem. 115 (1925), 440.

²⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., I., 687.

schönes Beispiel für die gewaltigen Überschreitungen, die bei der Bildung der Kieserite auftreten können.

Die Löslichkeitspolytherme des Ammoniumsulfats, die ISHIKAWA und MUROOKA¹⁾ angeben, wurde übernommen. Tabelle 2 enthält die von mir für die Polytherme des ternären Systems gefundenen Werte. Das einzige Doppelsalz, das auftritt, $\text{ZnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist mit Sch. bezeichnet.

Diese Werte ermöglichen die Konstruktion der x -Polytherme (Fig. 2a) und der x - m -Polytherme (Fig. 2b).

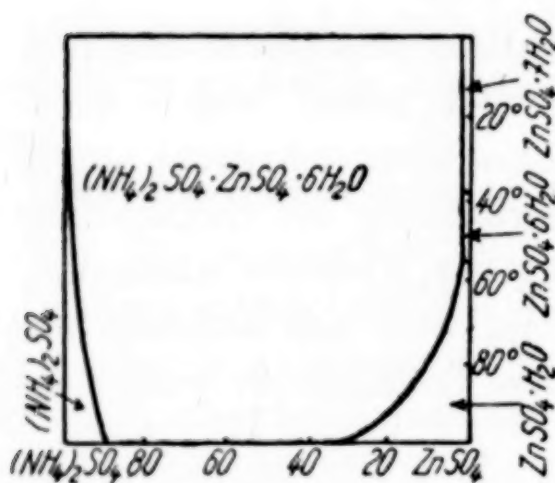


Fig. 2a

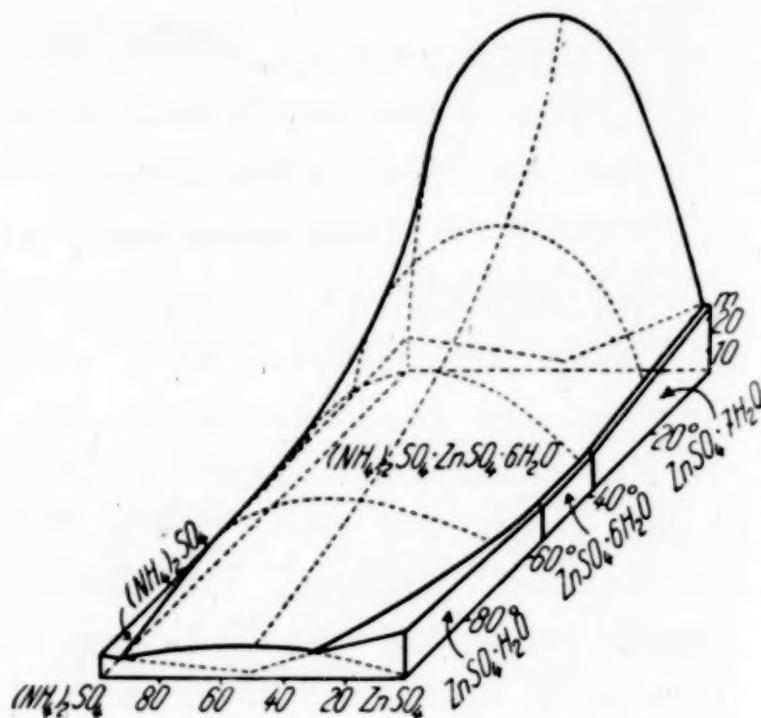


Fig. 2b

Da das Doppelsalz kongruent löslich ist, kann man seine Löslichkeitspolytherme bestimmen. 100 g Wasser lösen

bei	0°	17°	35°	50°	70°	80°	90°	100°
g	7,3	11,86	17,95	25,30	38,19	46,75	58,1	72,5

des wasserfreien Doppelsalzes.

Diese Werte fügen sich bei tieferen Temperaturen gut in die von TOBLER²⁾ angegebenen ein, liegen aber bei höheren Temperaturen höher, was nicht zu verwundern ist, weil TOBLER nur 1 Stunde lang gerührt hat.

Die x - m - t -Linie des Doppelsalzes ist in Fig. 2b gestrichelt gezeichnet.

Das System ZnSO_4 - Ti_2SO_4 - H_2O

Die Polythermen des Zinksulfats³⁾ und des Thalliumsulfats⁴⁾ sind bekannt. Die früheren Angaben über die Isotherme des Systems

¹⁾ F. ISHIKAWA u. H. MUROOKA, LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., 2. Ergb., 360.

²⁾ E. TOBLER, Ann. Phys. 95 (1855), 193.

³⁾ Siehe oben.

⁴⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., S. 685.

Tabelle 2

t°	Lösung				Bodenkörper				Feste Phase
	Gew.-%		x-m-Darstellung		Gew.-%		x-m-Darstellung		
	Am ₂ SO ₄	ZnSO ₄	x (Am ₂ SO ₄)	m	Am ₂ SO ₄	ZnSO ₄	x (Am ₂ SO ₄)	m	
0	1,11 1,90 3,02 14,46 41,4	30,02 10,26 3,71 0,39 0,0	4,35 18,44 50,0 97,84 100	19,73 62,6 124,1 42,4 10,28	8,09 — — — 73,0	48,6 — — — 77,15	16,93 — — — 95,6	6,64 — — — 2,19	ZnSO ₄ · 7 H ₂ O + Sch. Sch. " " (NH ₄) ₂ SO ₄ + Sch.
17,6	1,14 2,14 4,51 43,55	34,81 25,17 7,47 0,16	3,84 9,40 42,42 99,7	15,84 23,45 60,75 9,48	9,5 16,55 22,1 71,95	45,3 31,78 27,0 7,30	25,55 38,78 49,9 92,35	7,1 8,88 8,45 1,95	ZnSO ₄ · 7 H ₂ O + Sch. Sch. " Sch. + (NH ₄) ₂ SO ₄
40,5	1,92 2,12 5,23 8,73 14,22 21,79 38,4 45,58	38,52 36,28 18,91 7,35 3,38 1,61 0,74 0,54	5,75 6,65 25,1 59,18 83,74 94,29 98,45 99,46	13,05 14,22 26,88 41,79 35,5 24,32 11,46 8,65	11,82 15,22 24,48 24,19 24,95 30,76 35,60 63,25	40,39 59,39 33,71 29,19 27,52 26,76 25,25 14,86	24,75 32,0 47,0 50,34 52,6 58,4 63,3 83,87	7,35 7,01 5,89 7,18 7,36 5,95 5,1 2,31	ZnSO ₄ · 6 H ₂ O + Sch. Sch. " " " " Sch. + (NH ₄) ₂ SO ₄
64,5	3,09 4,97 12,10 26,95 37,48 47,58	45,91 32,42 13,73 3,95 1,86 0,99	7,60 15,75 51,75 89,25 96,05 98,30	9,20 14,68 23,26 16,8 11,42 7,8	25,34 24,22 28,20 31,0 36,77 47,99	48,15 36,01 30,15 26,13 21,15 19,44	39,15 44,58 53,20 59,25 68,0 74,85	3,05 5,36 5,79 5,71 5,71 3,82	ZnSO ₄ · H ₂ O + Sch. Sch. " " Sch. + (NH ₄) ₂ SO ₄
100	3,82 12,40 17,73 29,05 38,40 48,1	37,16 35,9 23,9 14,07 8,65 5,18	11,25 29,65 47,5 71,7 84,4 91,9	12,62 9,06 11,06 10,29 8,52 6,47	2,67 23,25 27,7 31,9 35,6 77,2	57,1 39,0 33,85 31,15 28,3 2,32	5,39 42,2 50,0 56,3 60,5 97,6	6,37 5,0 5,09 4,78 4,51 1,94	ZnSO ₄ · H ₂ O ZnSO ₄ · H ₂ O + Sch. Sch. " Sch. + (NH ₄) ₂ SO ₄

bei 30°¹⁾ konnten nicht übernommen werden, weil damals die Rührdauer zu kurz war, so daß die Gleichgewichte nicht völlig eingestellt waren. Als einziges Doppelsalz tritt der Schönit $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auf, der in der Tabelle 3 mit Sch. bezeichnet ist.

Aus dieser Tabelle ergibt sich die x - t -Darstellung Fig. 3a und die x - m - t -Darstellung Fig. 3b. Das Feld des Doppelsalzes wird mit steigender Temperatur schmaler. Andeutungen dafür, daß sich ein dem Langbeinit analoges Salz bilden könnte, sind nicht vorhanden, denn wenn ein solches Doppelsalz entsteht, dann tritt es in der Regel in der Nähe der Temperatur auf, bei der der Vitriol sich zum Kieserit

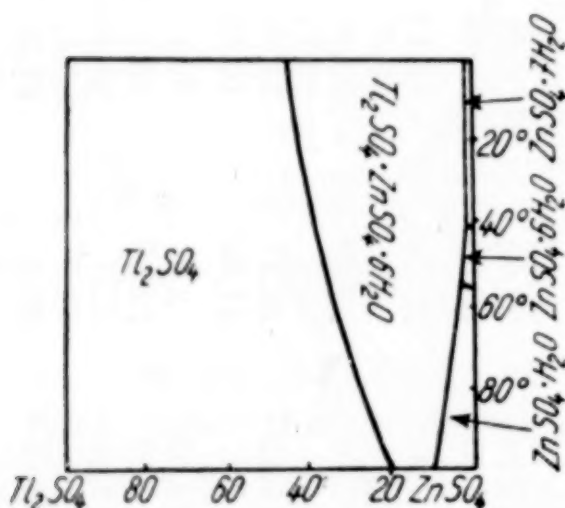


Fig. 3a

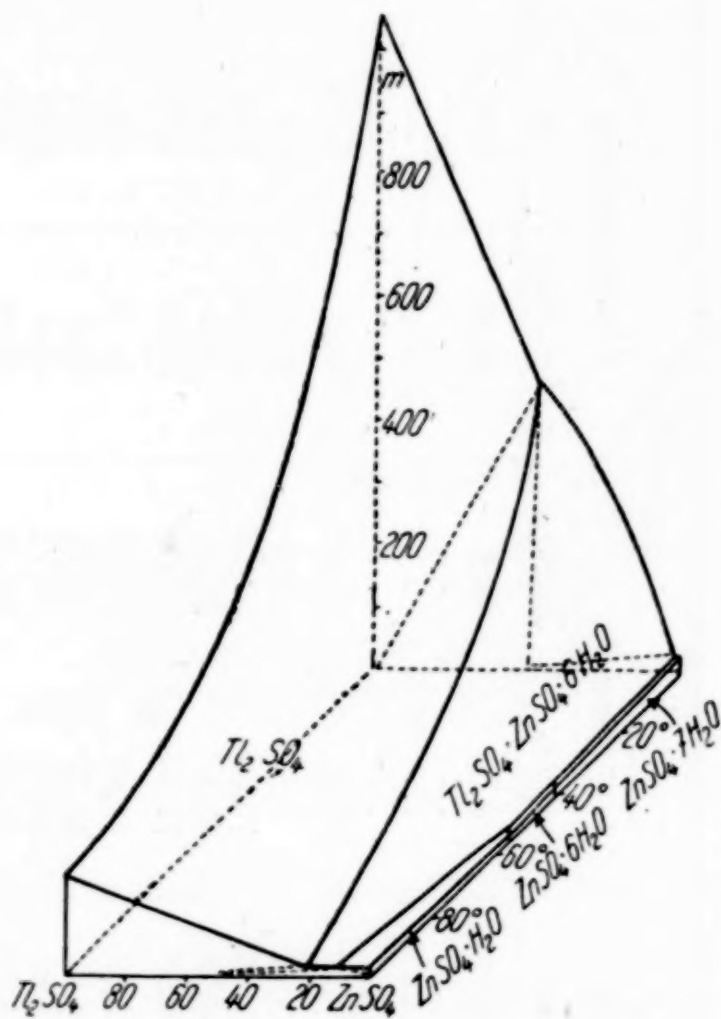


Fig. 3b

entwässert. Da aber der Zinkkieserit schon bei 55° entsteht, ohne daß sich gleichzeitig der Langbeinit bildet, so ist die Existenz des Langbeinites auch oberhalb von 100° unwahrscheinlich. Es scheint vielmehr, als ob das Schönitfeld bei etwa 110° ausgeht. Kongruent löslich wird der Schönit dicht unterhalb von 0°.

Zusammenfassend kann man über die Alkalisulfatdoppelsalze des Zinksulfats folgendes sagen: Natriumsulfat²⁾ liefert den Astrakanit $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, der bei 8,5° auftritt, bis über 100° hinaus beständig ist und sich oberhalb von 21° kongruent auflöst, und außerdem den Vanthoffit $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$, der bei 58° auftritt

¹⁾ A. BENRATH, Z. anorg. u. allg. Chem. **151** (1926), 23.

²⁾ A. BENRATH, Z. anorg. u. allg. Chem. **189** (1930), 86.

Tabelle 3

t °	Lösung				Bodenkörper				Feste Phase
	Gew.-%		x-m-Darstellung		Gew.-%		x-m-Darstellung		
	Tl ₂ SO ₄	ZnSO ₄	x (Tl ₂ SO ₄)	m	Tl ₂ SO ₄	ZnSO ₄	x (Tl ₂ SO ₄)	m	
0	0,81 2,74	26,84 0,97	0,95 47,4	23,96 467,5	1,35 50,9	41,55 11,6	1,03 58,4	12,19 12,08	ZnSO ₄ ·7H ₂ O+Sch. Sch. + Tl ₂ SO ₄
17,6	1,37 1,73 4,68	34,69 26,36 2,04	1,20 2,52 42,31	15,72 24,0 236,3	1,78 43,22 66,35	49,48 23,10 7,90	1,14 37,43 27,12	8,77 8,17 8,92	ZnSO ₄ ·7H ₂ O+Sch. Sch. Sch. + Tl ₂ SO ₄
40,5	2,32 2,64 3,2 3,91 4,39 6,12 6,82 8,34	39,58 37,16 33,6 28,2 22,66 9,97 7,30 4,48	1,74 2,23 2,96 4,30 5,83 14,45 22,94 37,28	12,2 14,21 13,32 20,69 27,15 55,6 81,15 109,4	— 39,2 43,8 45,5 43,2 46,22 55,88 62,3	— 27,7 25,7 23,8 22,13 17,78 18,32 13,8	— 29,3 35,35 37,98 38,44 45,41 49,25 59,1	— 7,5 6,9 7,17 8,65 9,36 6,38 6,35	ZnSO ₄ ·6H ₂ O+Sch. Sch. " " " " " " " " Sch. + Tl ₂ SO ₄
64,5	2,93 5,67 5,65 6,35 8,57 10,85 14,71 13,95	41,07 39,93 40,15 38,30 34,45 21,39 10,43 8,77	2,23 4,34 4,31 5,02 7,38 13,96 31,08 33,65	11,95 11,68 11,60 12,31 13,74 24,34 44,35 52,3	1,57 5,90 18,55 51,75 48,4 50,05 79,5 —	63,13 63,40 54,75 23,90 24,2 21,70 6,3 —	0,79 2,85 9,82 40,89 38,98 42,4 80,1 —	4,97 4,16 4,09 5,4 6,18 6,71 3,99 —	ZnSO ₄ ·H ₂ O ZnSO ₂ ·H ₂ O+Sch. ZnSO ₂ ·H ₂ O+Sch. Sch. " " " " Sch. + Tl ₂ SO ₄ Tl ₂ SO ₄
100	3,55 11,97 24,5 23,7	37,10 34,58 31,3 12,11	2,97 9,67 20,0 38,35	13,9 12,52 10,13 29,25	1,85 13,67 59,15 88,5	63,65 45,47 20,00 3,4	0,78 8,77 46,25 89,2	4,94 7,35 4,97 2,29	ZnSO ₄ ·H ₂ O ZnSO ₄ ·H ₂ O+Sch. Sch. + Tl ₂ SO ₄ Tl ₂ SO ₄

und oberhalb von 70° kongruent löslich ist. Andere Doppelsalze gibt es zwischen 0° und 100° nicht.

Kalium-, Ammonium- und Thalliumsulfat bilden zwischen 0° und 100° nur die Schönite, deren Existenzgebiete mit steigender Temperatur schmaler werden. Der Thalliumschönit ist in dem untersuchten Temperaturbereich nicht kongruent löslich, der Kaliumschönit¹⁾ löst sich unterhalb von 88° , der Ammoniumschönit in dem ganzen Bereich kongruent auf.

Das Gebiet des Kaliumsulfats und das des Ammoniumsulfats treten erst oberhalb von 0° auf, die Schönite sind also bei tiefen Temperaturen in den gesättigten Lösungen dieser Salze unlöslich.

Bemerkenswert ist es, daß niedrigere Hydrate und der Langbeinit fehlen. Letzterer müßte sich, wenn er existenzfähig wäre, in der Nähe von 55° , der Entstehungstemperatur des Zinkkieserits, bilden.

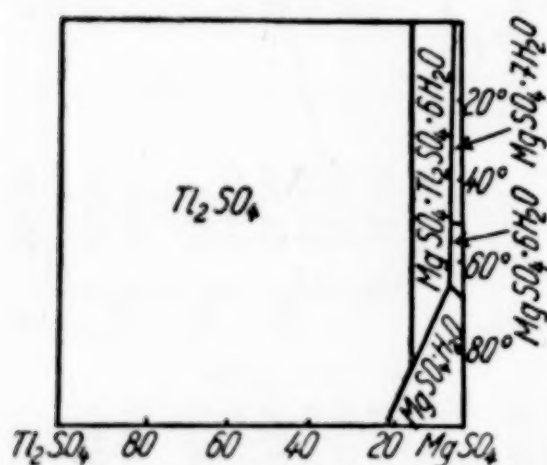


Fig. 4a

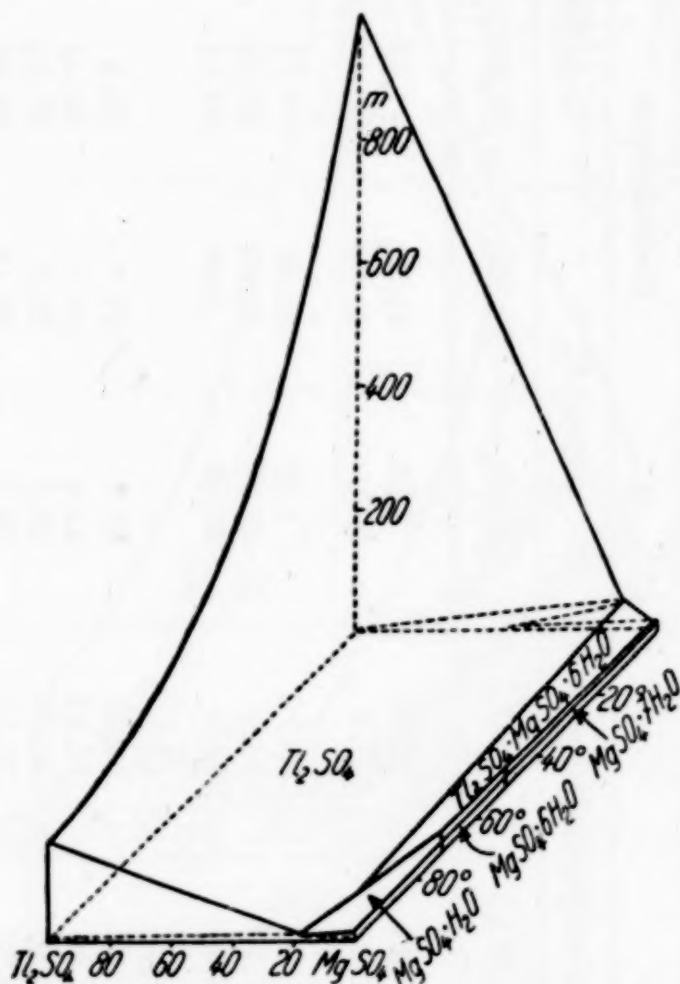


Fig. 4b

Das System $\text{MgSO}_4\text{--Tl}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$

Die Löslichkeitspolytherme des Magnesiumsulfats²⁾ und die des Thalliumsulfats³⁾ wurden übernommen.

Tabelle 4 ermöglicht die Konstruktion der x -Polytherme Fig. 4a und der x - m -Polytherme, Fig. 4b.

Als einziges Doppelsalz, das aber völlig inkongruent löslich ist, tritt der Schönit auf, der bei 87° verschwindet, indem er durch den

¹⁾ A. BENRATH, l. c.

²⁾ W. SCHRÖDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 71.

³⁾ Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, l. c.

Tabelle 4

t°	Lösung			Bodenkörper			Feste Phase		
	Gew.-%		x-m-Darstellung	Gew.-%		x-m-Darstellung			
	Ti ₂ SO ₄	MgSO ₄		Ti ₂ SO ₄	MgSO ₄				
			x (Ti ₂ SO ₄)			m		x (Ti ₂ SO ₄)	m
0	2,39 3,02 3,76	22,37 12,66 7,42	2,25 5,40 10,78	19,92 42,22 71,4	10,16 53,45 67,2	34,49 14,85 8,9	6,55 46,15 64,2	10,03 7,7 6,41	MgSO ₄ ·7H ₂ O+Sch. Sch. + Ti ₂ SO ₄
17,6	3,36 4,88 5,75 6,40	24,64 17,52 13,76 12,0	3,14 4,86 8,32 11,28	18,95 22,02 33,26 40,5	6,43 53,53 46,79 52,8	38,57 16,45 16,26 14,8	3,82 43,71 40,70 46,0	9,18 6,87 9,01 7,9	MgSO ₄ ·7H ₂ O+Sch. Sch. Sch. + Ti ₂ SO ₄
40,5	2,59 5,06 6,86 9,42 10,78 10,98 8,36 7,74	31,0 30,05 25,12 19,66 15,62 15,13 3,77 1,92	1,95 3,86 6,11 10,23 14,13 14,75 34,6 49,0	14,06 13,89 17,0 21,59 27,09 27,82 102,1 166,0	0,98 14,86 37,20 48,4 68,85 89,7 — —	39,73 33,77 20,25 18,67 7,15 2,0 — —	0,59 9,5 30,45 38,08 68,9 91,4 — —	9,91 9,22 8,34 7,28 6,99 2,4 — —	MgSO ₄ ·7H ₂ O MgSO ₄ ·7H ₂ O+Sch. Sch. Sch. + Ti ₂ SO ₄ Ti ₂ SO ₄ Ti ₂ SO ₄ Ti ₂ SO ₄
64,5	4,70 6,47 12,22 15,20 15,91 12,52	35,08 34,53 26,98 22,65 18,40 4,67	3,09 4,27 9,75 13,78 17,1 39,0	11,14 10,93 13,81 16,25 19,8 72,5	2,2 11,12 45,8 62,5 88,42 90,5	43,0 32,88 20,9 14,1 1,83 1,1	1,22 7,55 35,6 51,35 92,0 95,3	8,4 8,65 6,99 5,39 2,85 2,48	MgSO ₄ ·6H ₂ O MgSO ₄ ·6H ₂ O+Sch. Sch. Sch. + Ti ₂ SO ₄ Ti ₂ SO ₄ Ti ₂ SO ₄
100	9,41 24,7 23,65	30,34 25,4 18,55	6,88 18,74 23,53	12,39 10,76 15,98	7,5 45,56 86,6	39,8 20,54 4,2	4,29 35,01 83,3	8,48 7,17 2,48	MgSO ₄ ·H ₂ O MgSO ₄ ·H ₂ O+Ti ₂ SO ₄ Ti ₂ SO ₄

mit steigender Temperatur schwerer löslich werdenden Kieserit verdrängt wird.

Das System $\text{CoSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$

Die Löslichkeitspolytherme des Kobaltsulfats liegt auf Grund der Untersuchungen von I. KOPPEL und H. WETZEL¹⁾ zwischen 0° und 40° fest. Auch den Umwandlungspunkt des Heptahydrats in das Hexahydrat haben diese Forscher zu 40,7° bestimmt. Ich habe den Verlauf der Löslichkeitsänderung zwischen 40° und 100° bestimmt. Tabelle 5 gibt die gefundenen Werte.

Tabelle 5

t°	% CoSO_4	m	Feste Phase	t°	% CoSO_4	m	Feste Phase
50	34,25	16,53	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	75	36,75	14,82	$\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
60	35,50	15,65	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	80	35,0	15,99	$\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
65	37,20	14,53	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	90	31,22	18,96	$\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
70	38,20	13,93	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	95	29,55	20,54	$\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
71	38,40 extrapoliert	13,80	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} +$ $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100	27,97	22,15	$\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Das Monohydrat bildet sich, wie die meisten Kieserite, sehr langsam. Daher kommt es, daß der in einer früheren Arbeit²⁾ für die

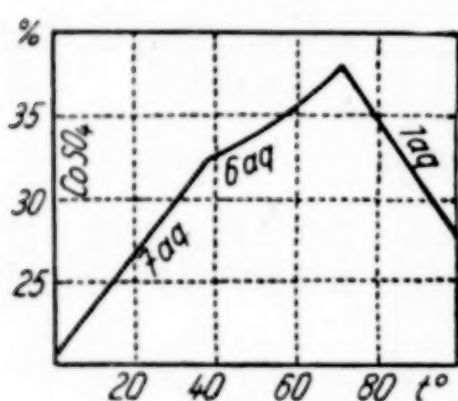


Fig. 5

Löslichkeit des Kobaltsulfats bei 100° angegebene Wert viel zu hoch ist. Die damals angewendete Rührzeit von 8 Stunden war zu kurz.

Fig. 5 gibt die Löslichkeitspolytherme des Kobaltsulfats, die nach den von KOPPEL angegebenen und den in Tabelle 5 verzeichneten Werten konstruiert worden ist. Der Umwandlungspunkt des Hexa-

hydrats in das Monohydrat liegt jedenfalls oberhalb von 70°, weil sich bei dieser Temperatur das Monohydrat langsam in das Hexahydrat verwandelt. Bei der Extrapolation erhält man als Umwandlungspunkt 71°.

Für das System $\text{CoSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ wurden für die Temperaturen von 0—40° die Werte von KOPPEL³⁾ übernommen. Zu bearbeiten blieben also die Temperaturen oberhalb von 40°. Tabelle 6 gibt die von mir bestimmten Werte. Fig. 6a gibt die x -Polytherme, Fig. 6b die x - m -Polytherme.

¹⁾ I. KOPPEL, Z. phys. Chem. **52** (1905), 394.

²⁾ A. u. H. BENRATH, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 374.

³⁾ I. KOPPEL, l. c.

Tabelle 6

t°	Lösung				Bodenkörper				Feste Phase
	Gew.-%		x-m-Darstell.		Gew.-%		x-m-Darstell.		
	Na ₂ SO ₄	CoSO ₄	x (Na ₂ SO ₄)	m	Na ₂ SO ₄	CoSO ₄	x (Na ₂ SO ₄)	m	
60	4,11	33,85	11,72	12,50	8,15	46,07	16,53	7,33	CoSO ₄ ·6 H ₂ O + A
	7,27	29,71	21,08	14,10	16,67	33,88	34,93	8,17	A
	19,98	11,57	65,32	17,67	26,91	26,19	52,9	7,24	A
	27,82	5,27	85,2	16,18	67,81	13,24	84,9	4,74	A + Na ₂ SO ₄
65	4,52	35,0	12,35	13,02	7,5	46,4	15,0	7,27	CoSO ₄ ·H ₂ O + A
75	2,9	34,4	8,41	14,36	0,70	66,7	1,34	4,15	CoSO ₄ ·H ₂ O
	6,60	32,95	17,95	13,07	26,12	38,08	42,75	4,64	CoSO ₄ ·H ₂ O + A
	17,58	14,12	57,58	17,65	29,6	31,11	50,9	5,34	A
	28,75	6,90	82,0	14,48	58,88	13,92	82,4	3,0	A + Na ₂ SO ₄
100	15,15	20,15	45,15	15,21	9,9	54,0	16,45	4,74	CoSO ₄ ·H ₂ O + A

Der bei 100° gefundene Zweisalzpunkt weicht stark von dem früher angegebenen¹⁾ ab, weil damals wegen zu kurzer Rührdauer das Gleichgewicht noch nicht eingestellt war. Die Tatsache, daß bei 100° der Astrakanit noch beständig ist, obwohl schon bei 71° der Kieserit entsteht, deutet darauf hin, daß ein Doppelsalz vom Typus des Vanthofits nicht auftritt, sondern ober-

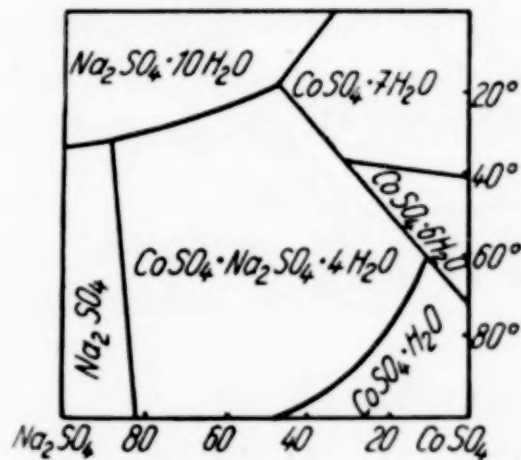


Fig. 6 a

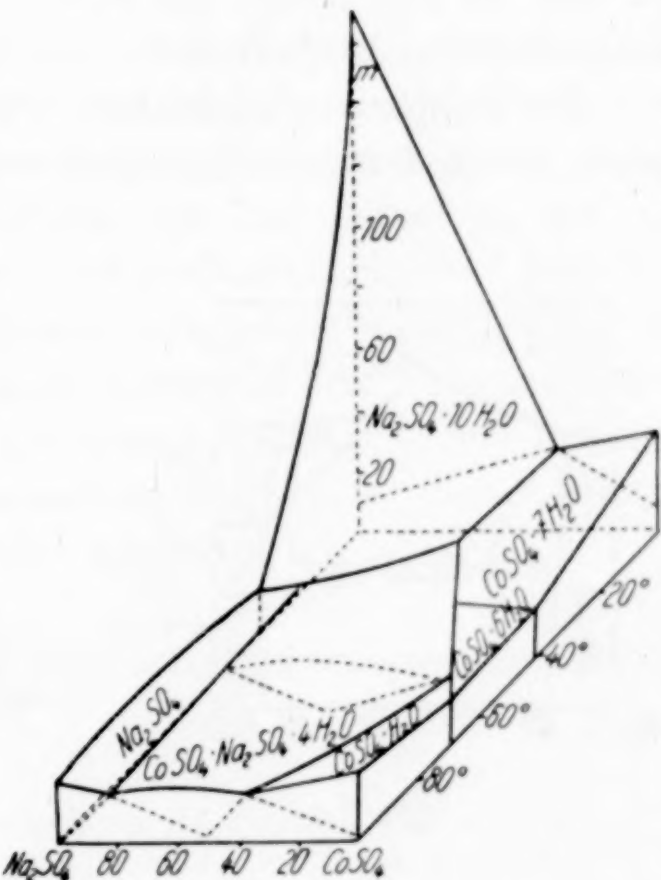


Fig. 6 b

halb von 100° der Astrakanit durch den an Raum gewinnenden Kieserit verdrängt wird.

Die Zweisalzzlinie CoSO₄·7H₂O–CoSO₄·6H₂O ist willkürlich gezogen. Sie ist schwer zu fassen, weil die Zweisalzzlinie Vitriol-Doppel-

¹⁾ A. u. H. BENRATH, l. c.

salz keinen deutlichen Knick aufweist, und Zweisalzpunkte der beiden Vitriolhydrate nur schwierig festgelegt werden können, weil die beiden Salze einander sehr ähnlich sind. Jedenfalls steht fest, daß bei 35° das Doppelsalzfeld noch an das Feld des Heptahydrats anstößt. Die Ungenauigkeit kann also nur klein sein.

Das Feld des einzigen Doppelsalzes, des Astrakanits, beginnt bei $16,5^\circ$. Das Doppelsalz wird bei 17° kongruent löslich und bleibt es bis oberhalb von 100° , wo der Astrakanit durch den Kieserit rasch verdrängt wird.

Das System $\text{NiSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$

Die Löslichkeitspolythermen von Na_2SO_4 ¹⁾ und von NiSO_4 ²⁾ wurden übernommen, ebenso die für das Gesamtsystem von I. KOPPEL und H. WETZEL³⁾ gefundenen Werte in dem Temperaturbereich von $0\text{--}40^\circ$ und die von A. und H. BENRATH⁴⁾ für 97° ausgearbeitete Isotherme.

Der Temperaturbereich zwischen 40° und 100° mußte also

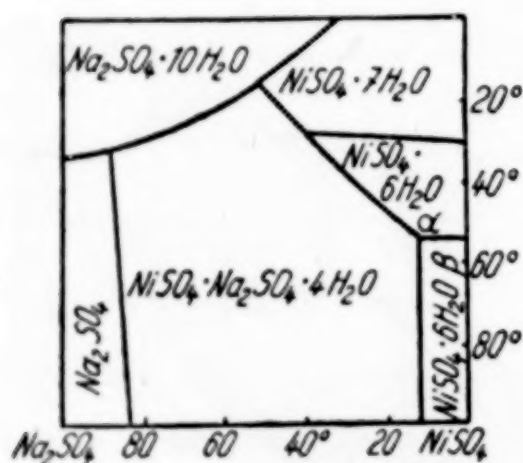


Fig. 7a

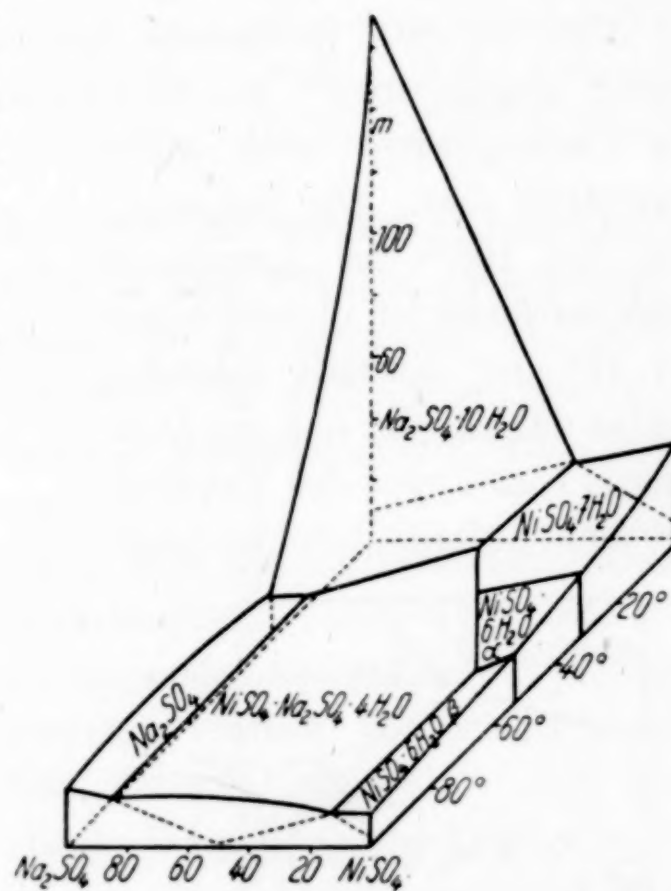


Fig. 7b

noch untersucht werden. Es tritt nur das dem Astrakanit entsprechende Doppelsalz $\text{NiSO}_4\cdot\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ auf, das in Tabelle 7 mit A bezeichnet ist.

¹⁾ W. SCHRÖDER, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 84.

²⁾ B. D. STEELE u. F. M. G. JOHNSON, Journ. chem. Soc. **85** (1904), 113.

³⁾ I. KOPPEL, Z. phys. Chem. **52** (1905), 400.

⁴⁾ A. u. H. BENRATH, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 376.

Tabelle 7

t°	Lösung				Bodenkörper				Feste Phase
	Gew.-%		x-m-Darstell.		Gew.-%		x-m-Darstell.		
	Na ₂ SO ₄	NiSO ₄	x (Na ₂ SO ₄)	m	Na ₂ SO ₄	NiSO ₄	x (Na ₂ SO ₄)	m	
60	0,0	36,2	0,0	15,11	—	—	—	—	NiSO ₄ ·6H ₂ O
	4,52	34,40	12,5	13,32	20,4	41,1	35,15	5,2	NiSO ₄ ·6H ₂ O + A
	7,50	28,84	22,09	14,78	26,45	36,9	43,85	4,8	A
	11,66	20,92	37,77	17,24	28,0	32,4	48,63	5,43	A
	17,51	13,29	58,86	18,36	27,35	25,30	54,1	7,4	A
	29,51	4,37	88,0	15,54	59,37	10,82	85,8	3,46	A + Na ₂ SO ₄
64,5	4,29	36,10	11,47	12,57	15,6	47,1	26,52	5,0	NiSO ₄ ·6H ₂ O + A
75	0,0	38,85	0,0	13,52	—	—	—	—	NiSO ₄ ·6H ₂ O
	3,55	37,75	9,28	12,11	—	—	—	—	NiSO ₄ ·6H ₂ O
	4,63	37,0	12,0	11,94	18,84	40,55	33,62	5,71	NiSO ₄ ·6H ₂ O + A
	7,28	30,31	20,75	14,03	26,20	36,15	44,1	5,0	A
	7,64	28,75	22,45	14,79	—	—	—	—	A
	15,03	17,51	48,9	17,31	29,1	30,55	50,9	5,55	A
	19,0	13,62	60,62	17,51	31,4	29,6	53,6	5,26	A
	28,75	5,44	85,2	15,38	58,5	11,88	84,3	3,37	A + Na ₂ SO ₄

Der Nickelastrakanit entsteht also nach KOPPEL's Angaben bei 17°, wird bei 17,5° kongruent löslich und bleibt es bis oberhalb von 100°. Ein dem Vanthoffit entsprechendes Doppelsalz kann, wenn es sich überhaupt bildet, erst oberhalb von 100° entstehen, weil in der Nähe dieser Temperatur das Nickelsulfatmonohydrat auftritt. Auffallend ist es, daß die Zweisalzlinie Doppelsalz-Vitriol weder in diesem, noch im vorigen System einen Knick bei dem Umwandlungspunkt des Vitriolheptahydrats in das Hexahydrat zeigt, und daß der Knick sehr deutlich bei dem Umwandlungspunkte der beiden Hexahydratformen des Nickelsulfats zum Ausdruck kommt.

Aachen, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Oktober 1931.

Über die Löslichkeit des Jodes in wäßrigen Salzlösungen

Von Á. v. KISS und A. URMÁNCZY

Mit 5 Figuren im Text

I. Einleitung

Die Löslichkeit des Jodes in wäßrigen Salzlösungen ist wiederholt der Gegenstand von Untersuchungen gewesen.¹⁾ A. A. JAKOWKIN²⁾ hat als erster darauf hingewiesen, daß in Gegenwart von Jodionen das gelöste Jod größtenteils als Trijodion vorhanden ist. Dies wurde durch spätere Untersuchungen der verschiedensten Forscher bestätigt.³⁾ A. A. NOYES und J. SEIDENSTICKER⁴⁾ haben gezeigt, daß in verdünnten Lösungen die höheren Polyjodide nur in kleinerer Menge vorhanden sind.

Bei der Auswertung der Gleichgewichtskonstanten des Trijodionengleichgewichtes in konzentrierteren als 0,1 mol. KJ- und NaJ-Lösungen haben sich in der Hinsicht Schwierigkeiten gezeigt, daß man die Löslichkeit des freien Jodes wegen der Aussalzwirkung des gelösten Neutralsalzes nicht berechnen konnte.⁵⁾ Noch stärker machen sich diese Schwierigkeiten bei den in Chlorid- und Bromidlösungen gemachten Versuchen geltend, indem man hier neben dem J_3' -Gleichgewichte noch die J_2Cl' - und J_2Br' -Dissoziation berück-

¹⁾ E. BAUDRIMONT, Compt. rend. **51** (1860), 827; L. DOSSIUS u. W. WEIT, Z. phys. Chem. **5** (1869), 380; M. LE BLANC u. A. A. NOYES, Z. phys. Chem. **6** (1890), 401.

²⁾ A. A. JAKOWKIN, Z. phys. Chem. **13** (1894), 539; **18** (1895), 585; **20** (1896), 401.

³⁾ A. A. NOYES u. SEIDENSTICKER, Z. phys. Chem. **27** (1898), 358; W. C. BRAY u. G. M. Mc KAY, Journ. Amer. Chem. Soc. **32** (1910), 914; G. JONNES u. B. KAPLAN, Journ. Amer. Chem. Soc. **50** (1925), 1845.

⁴⁾ A. A. NOYES u. J. SEIDENSTICKER, Z. phys. Chem. **27** (1898), 358.

⁵⁾ A. A. JAKOWKIN, Z. phys. Chem. **13** (1894), 539; **18** (1895), 585; **20** (1896), 19; L. PARSONS u. C. F. WITTEMORE, Journ. Amer. Chem. Soc. **33** (1911), 1933; J. M. BELL u. M. L. BUCKLEY, Journ. Amer. Chem. Soc. **34** (1912), 10, 14; J. S. CARTER, Journ. chem. Soc. (1928), 2227; J. S. CARTER u. CH. R. HOSKINS, Journ. chem. Soc. (1929), 580.

sichtigen muß.¹⁾ Diese Umstände haben verursacht, daß die gewonnenen Daten zum Teil als Annäherungswerte angesehen werden müssen. Während wir zu anderweitigen Untersuchungen die K_c -Konstanten des J_3' - und J_2Cl' -Gleichgewichtes nötig hatten, hat URMÁNCZY die Löslichkeit des Jodes in jodkalihaltigen bzw. jodidfreien wäßrigen Salzlösungen bei 25° C bestimmt. Von den Resultaten dieser Versuche möchten wir in dem folgenden kurz berichten.

2. Die experimentelle Einrichtung

Die mit einer bekannten konzentrierten Salzlösung und mit überschüssigem Jod beschickten, verlöteten Glasgefäße wurden in einem elektrisch geheizten Schüttelthermostaten so lange gedreht, bis das Gleichgewicht sich hergestellt hatte. Davon haben wir uns durch Kontrollversuche überzeugt. Die Temperatur des Thermostaten war innerhalb 0,02° C konstant. Die Proben wurden mit einem Heberrohr mit Glashahn in abgewogene Erlenmeyerkolben mit Glasstöpsel eingelassen. Zur Zurückhaltung des eventuell noch nicht abgesetzten Jodes wurde ein Ende des Heberrohres mit Glaswolle gefüllt. Die Proben wurden sorgfältig gewogen. Ihr Jodgehalt wurde mit Thiosulfat titriert, wobei Stärkelösung als Indikator gebraucht wurde. Das Thiosulfat wurde mit Jod bzw. mit Kaliumbiodatlösung eingestellt. Zur Umrechnung auf Kubikzentimeter wurde auch die Dichte der Lösungen bestimmt.

Die benützten Stoffe waren p. a. Präparate von MERCK bzw. von SCHERING-KAHLBAUM, die auf Reinheit untersucht und genügend rein gefunden, bzw. in entsprechender Weise gereinigt wurden. Die Lösungen wurden mit destilliertem Wasser bereitet, welches aus Jenaer Glasgefäßen nochmals überdestilliert worden war.

3. Die Löslichkeit des Jodes in wäßrigen Salzlösungen

Um die Genauigkeit der Meßmethode zu prüfen, wurde die Löslichkeit des Jodes in reinem Wasser wiederholt bestimmt. Wie die Daten (0,001333, 0,001335, 0,001329, 0,001331) zeigen, weichen die einzelnen Werte von dem Mittelwerte $0,001332 \pm 0,03\%$ ab. Der Mittelwert stimmt mit den von anderen Forschern gewonnenen

¹⁾ A. A. JAKOWKIN, Z. phys. Chem. 20 (1896), 19; J. N. BRÖNSTED u. K. PEDERSEN, Z. phys. Chem. 103 (1922), 312; J. S. CARTER u. C. R. HOSKINS, Journ. chem. Soc. (1929), 580; CH. WINTHER, Z. phys. Chem. (B) 3 (1929), 299.

Daten gut überein. Die übrigen mitgeteilten Versuchsdaten werden nach den hier nicht wiedergegebenen Kontrollversuchen höchstens 0,4% maximalen Fehler haben.

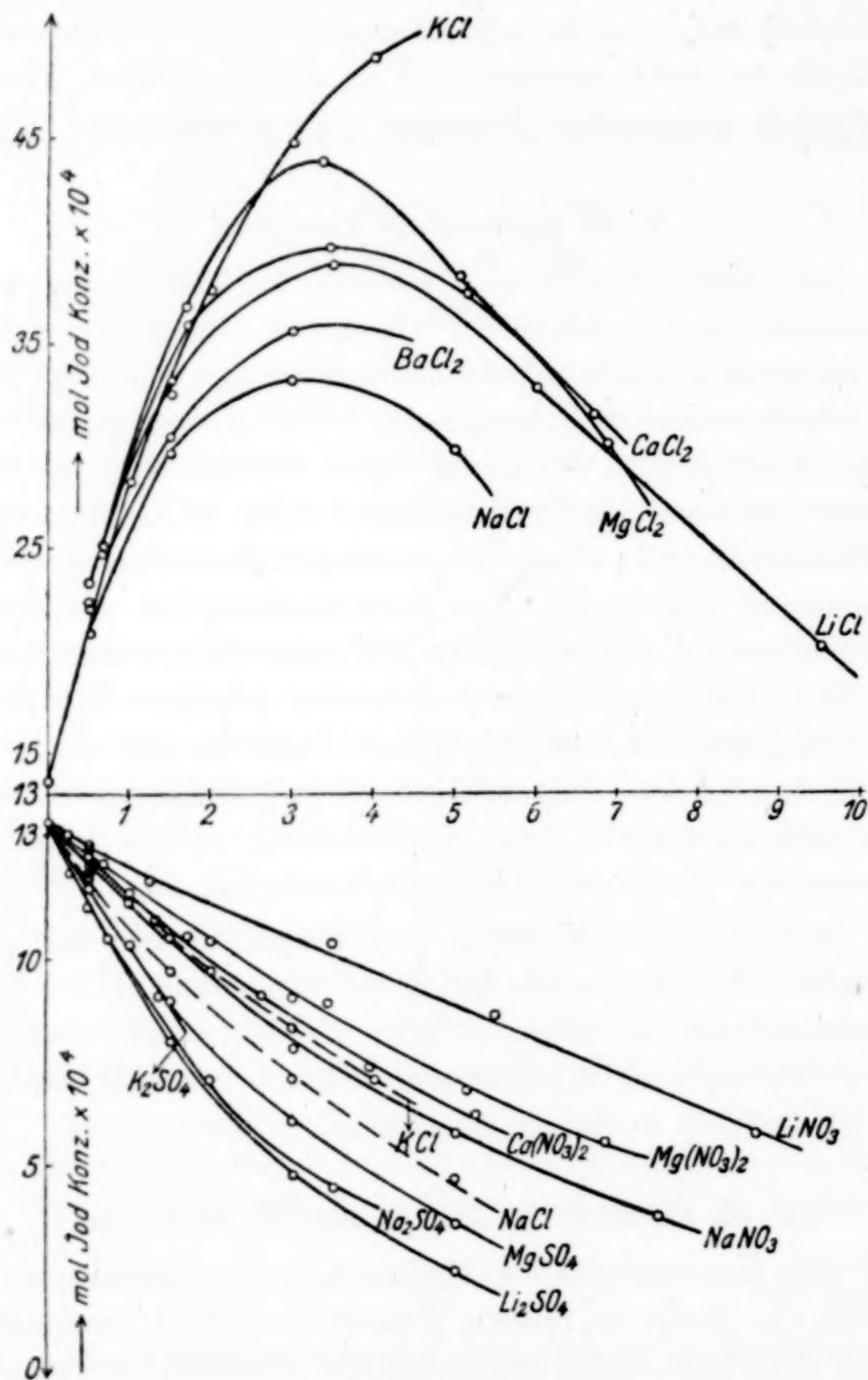


Fig. 1

Die gefundenen Jodlöslichkeiten sind in Gramm pro Liter Einheiten in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. In den zweiten Spalten der Tabellen sind die Löslichkeiten in jodidfreien Medien zu finden und in den Vierten die in Gegenwart von 0,025 n-Jodkali gefundenen Werte. Die Fig. 1 (Löslichkeit in jodidfreien Medien)

Tabelle 1

n-Salz-Konz.	$J_{2\text{gef.}}$	$J_{2\text{ber.}}$	$(J_2 + J_3')$	J_3'	J'	K_1	f_{J_2}	$\frac{f_{J_3'}}{f_{J_2}}$
0,0	0,001332	—	0,01362	0,01229	0,01271	0,00138	—	—
KNO ₃								
0,5	0,001257	0,001250	0,01305	0,01179	0,01321	0,00141	1,06	1,07
1,0	1161	1172	1277	1161	1339	134	1,15	1,10
2,0	1041	1032	1215	1111	1389	130	1,28	1,19
3,0	902	908	1178	1088	1412	117	1,48	1,24
NaNO ₃								
0,5	0,001238	0,001223	0,01280	0,01156	0,01344	0,00144	1,08	1,11
1,5	1048	1031	1146	1041	1459	147	1,27	1,33
3,0	780	798	980	902	1598	138	1,71	1,68
5,0	573	567	770	713	1787	144	2,32	2,38
7,5	369	370	545	508	1992	145	3,61	3,74
LiNO ₃								
0,5	0,001270	—	0,01292	0,01165	0,01335	0,00145	1,05	1,09
1,5	1187	—	1202	1083	1417	155	1,12	1,24
3,5	1038	—	1045	941	1559	172	1,28	1,57
5,5	856	—	886	800	1700	182	1,56	2,02
8,7	564	—	586	530	1970	210	2,36	3,53
K ₂ SO ₄								
0,5	0,001190	0,001165	0,01246	0,01127	0,01373	0,00145	1,12	1,16
1,0	1034	1020	1126	1023	1477	149	1,29	1,37
1,37	909	892	1052	961	1539	146	1,47	1,53
Na ₂ SO ₄								
0,25	0,001210	0,001230	0,01283	0,01162	0,01338	0,00139	1,10	1,09
0,75	1052	1051	1139	1034	1466	149	1,27	1,35
2,0	705	708	837	766	1733	159	1,89	2,14
3,5	440	441	526	482	2018	184	2,96	3,88
Li ₂ SO ₄								
0,5	0,001127	—	0,01224	0,01111	0,01389	0,00141	1,18	1,19
1,5	798	—	1015	935	1565	134	1,67	1,60
3,0	474	—	692	645	1855	136	2,81	2,72
5,0	238	—	386	362	2138	141	5,60	5,64
Mg(NO ₃) ₂								
0,6855	0,001230	0,001221	0,01303	0,01180	0,01320	0,00138	1,08	1,06
1,714	1053	1072	1193	1088	1412	136	1,27	1,23
3,427	891	863	1045	956	1544	144	1,50	1,54
5,135	674	694	874	807	1693	142	1,98	2,01
6,855	550	559	717	662	1838	153	2,42	2,64
MgSO ₄								
0,5	0,001174	0,001166	0,01239	0,01122	0,01378	0,00144	1,13	1,16
1,5	896	893	1040	950	1550	146	1,49	1,56
3,0	600	599	742	682	1818	160	2,22	2,54
5,0	351	352	396	361	2139	208	3,79	5,64
Ca(NO ₃) ₂								
0,5264	0,001229	0,001233	0,01314	0,01191	0,01309	0,00135	1,08	1,04
1,316	1097	1098	1234	1124	1376	134	1,21	1,16
2,632	910	905	1104	1013	1487	134	1,46	1,40
3,948	736	737	967	893	1607	133	1,81	1,72
5,264	615	615	854	793	1707	132	2,17	2,04
Ba(NO ₃) ₂								
0,25	0,001300	—	0,01286	0,01156	0,01344	0,00151	1,02	1,10
0,5	1243	—	1249	1125	1375	152	1,07	1,16

Tabelle 2

n-Salz-Konz.	$(J_2 + J_2Cl')$	$J_{2ber.}$	$(J_2 + J_2Cl' + J_3)$	J_2Cl'	J_3'	J'	K_1	K_2	f_{J_2}	$\frac{f_{J_2}}{f_{J'}}$
KCl										
0,5	0,002206	0,001230	0,01342	0,000976	0,01121	0,01379	0,00151	0,630	1,08	1,16
1,0	2821	1136	1308	1685	1026	1474	163	674	1,17	1,36
1,5	3315	1049	1271	2266	939	1561	174	694	1,27	1,58
2,0	3753	969	1250	2784	875	1625	180	696	1,37	1,76
3,0	4476	827	1231	3649	783	1717	181	680	1,61	2,08
4,0	4890	705	1219	4185	730	1770	171	674	1,89	2,31
NaCl										
0,5	0,002083	0,001198	0,01306	0,000885	0,01098	0,01402	0,00153	0,677	1,11	1,22
1,5	2960	969	1196	1991	900	1600	172	730	1,37	1,68
3,0	3320	705	987	2615	655	1845	199	809	1,89	2,68
5,0	2942	461	707	2481	413	2087	233	929	2,89	4,82
LiCl										
0,5	0,002330	—	0,01351	—	0,01118	0,01382	—	—	—	—
1,5	3246	—	1270	—	945	1555	—	—	—	—
3,5	3876	—	971	—	583	1917	—	—	—	—
6,0	3275	—	655	—	327	2173	—	—	—	—
9,5	2012	—	349	—	148	2352	—	—	—	—
13,5	301	—	136	—	106	2394	—	—	—	—
CaCl ₂										
0,6714	0,002505	0,001170	0,01338	0,001335	0,01087	0,01413	0,00152	0,588	1,14	1,24
1,676	3675	963	1265	2712	897	1603	172	595	1,38	1,70
3,350	4382	697	1080	3685	642	1858	202	634	1,92	2,77
5,025	3811	503	869	3308	488	2012	207	766	2,64	3,91
6,714	3136	364	671	2772	357	2143	218	882	3,66	5,68
MgCl ₂										
0,6882	0,002492	0,001159	0,01314	0,001333	0,01065	0,01435	0,00156	0,599	1,15	1,28
1,720	3595	940	1240	2655	880	1620	173	608	1,41	1,74
3,441	3959	663	1023	3296	627	1873	198	692	2,01	2,83
5,162	3752	468	774	3284	399	2101	246	734	2,85	4,99
6,882	2999	330	565	2669	265	2235	278	853	4,03	8,00
BaCl ₂										
0,5	0,002226	0,001186	0,01286	0,001040	0,01063	0,01437	0,00160	0,571	1,12	1,28
1,5	3035	941	1133	2094	829	1671	189	673	1,42	1,92
3,0	3556	665	930	2891	574	1926	223	690	2,01	3,20

bzw. Figg. 2 und 3 (Löslichkeit in 0,025 n-jodkalihaltigen Salzlösungen) zeigen die Versuchsdaten graphisch dargestellt.

Wie ersichtlich (siehe Fig. 1), nimmt die Löslichkeit des Jodes in Nitrat- und Sulfatlösungen ab mit der Salzkonzentration. In Chloridlösungen steigert sich die Löslichkeit anfangs, dann nimmt sie ab. Daß die Kurven mit wachsender Salzkonzentration stark

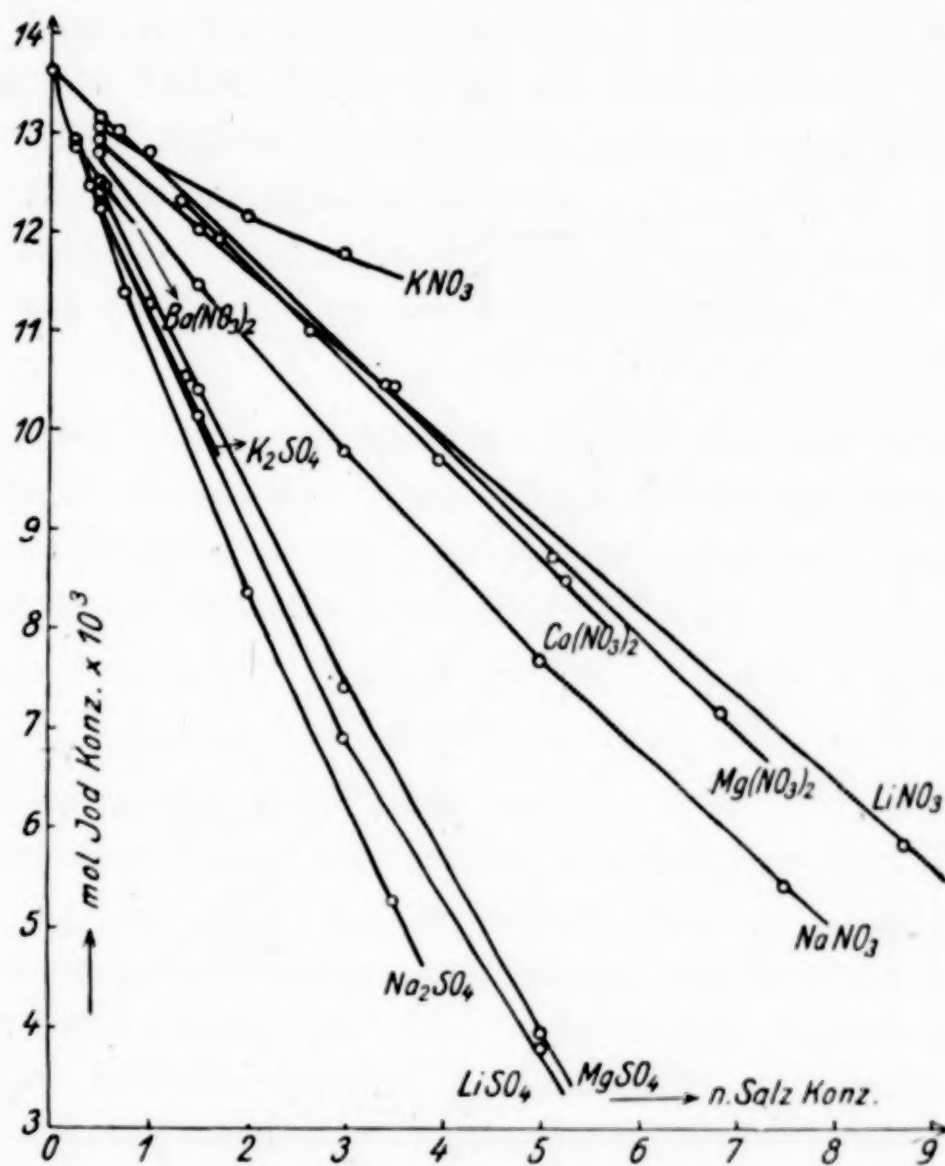


Fig. 2

auseinandergehen, weist darauf hin, daß die die Löslichkeit beeinflussenden Faktoren bei den einzelnen Neutralsalzen mit wachsender Konzentration ausgeprägter werden.

4. Die Aussalzwirkung und ihre Berechnung

Die Löslichkeit von Gasen und flüchtigen Nichtelektrolyten in Salzlösungen kann mit der von J. SETSCHENOW¹⁾ angegebenen Formel:

$$s = s_0 e^{-hc} \quad (1)$$

gut wiedergegeben werden. Hier bedeuten s bzw. s_0 die Löslichkeiten des in Frage stehenden Stoffes in der Salzlösung bzw. in

¹⁾ J. SETSCHENOW, Z. phys. Chem. 4 (1889), 117.

reinem Wasser, c ist die mol. Konzentration der als Lösungsmittel dienenden Salzlösung und h eine vom gelösten Salze abhängige Konstante der Aussalzwirkung.

P. DEBYE und J. Mc. AULAY¹⁾ haben die Theorie gegeben, wie die Aktivitätskoeffizienten von Nichtelektrolyten durch Neutralsalze geändert werden. Anschließend an diese Theorie haben M. S. SHERRILL

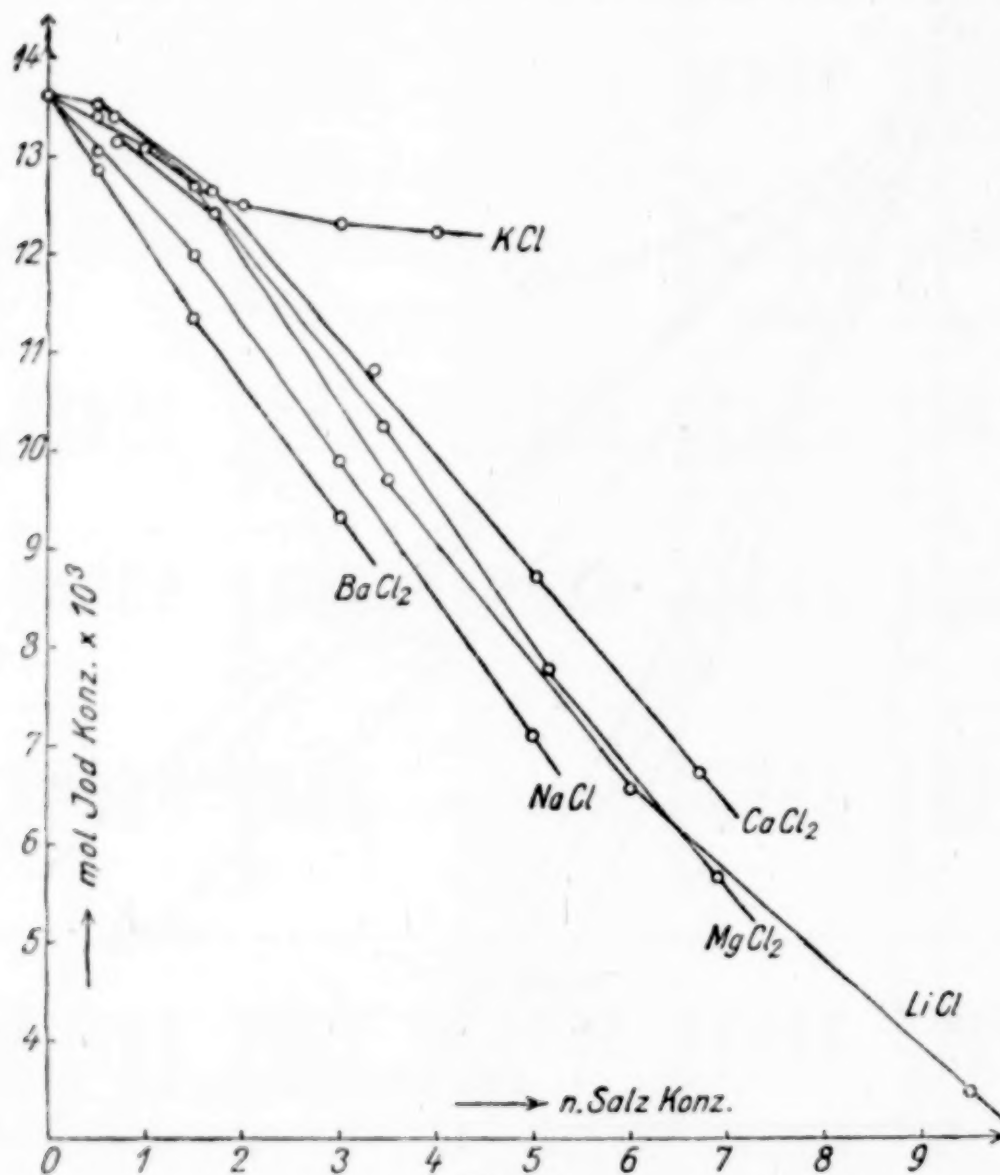


Fig. 3

und E. F. ISARD²⁾ die Formel von SETSCHENOW theoretisch abgeleitet. Nach ihnen lautet die Gleichung für die Gaslöslichkeiten in Elektrolytlösungen:

$$\log s_0/s = k \left(\frac{\partial D}{\partial s} \right) \frac{1}{r} (c z^2) . \quad (2)$$

Hier bedeuten, die frühere Bezeichnung beibehalten, D die Dielektrizitätskonstante der Lösung, $(c z^2)$ die ionale Konzentration, r den Mittelwert der Radien der Lösungsmittelionen und k eine für den gelösten Stoff charakteristische Konstante.

¹⁾ P. DEBYE u. J. Mc. AULAY, Phys. Ztschr. **26** (1925), 22.

²⁾ M. S. SHERRILL u. E. F. ISARD, Journ. Amer. Chem. Soc. **53** (1931), 1667.

Um von dem Gültigkeitsbereiche der Formel von SETSCHENOW ein Bild zu bekommen, hat URMÁNCZY aus den Löslichkeitsdaten des Acetylens und Dinitrogenoxydes¹⁾ bzw. aus seinen eigenen Löslichkeitsdaten die h -Koeffizienten der Aussalzwirkung berechnet.²⁾ Wie aus den Daten der Tabelle 3 ersichtlich ist, ändert sich h stark von Stoff zu Stoff bzw. mit der Salzlösung, ist aber von der Konzentration in weiten Grenzen unabhängig. Bei jedem gelösten Stoff sind aber Salzlösungen zu finden, bei welchen die h -Koeffizienten einen Gang aufweisen. Ein Zeichen dafür, daß neben dem Lösungsprozeß chemische Reaktionen ablaufen werden.

Die h -Koeffizienten der Aussalzwirkung können unter Beachtung der Gleichung (2) folgenderweise gespalten werden:

$$h = h' h'' \quad (3)$$

Hier ist h' eine von der Salzlösung und h'' eine von dem gelösten Stoff abhängige Konstante. Wenn die Formel (2) das Richtige trifft, so sollten die Quotienten der h -Koeffizienten bei zwei Nichtelektrolyten, bezogen auf dasselbe Lösungsmittel z. B.

$$h_{\text{N}_2\text{O}(\text{NaCl})}/h_{\text{C}_2\text{H}_2(\text{NaCl})} = h'_{(\text{NaCl})} h''_{\text{N}_2\text{O}}/h'_{(\text{NaCl})} h''_{\text{C}_2\text{H}_2} = h''_{\text{N}_2\text{O}}/h''_{\text{C}_2\text{H}_2}$$

$$h_{\text{N}_2\text{O}(\text{KNO}_3)}/h_{\text{C}_2\text{H}_2(\text{KNO}_3)} = h'_{(\text{KNO}_3)} h''_{\text{N}_2\text{O}}/h'_{(\text{KNO}_3)} h''_{\text{C}_2\text{H}_2} = h''_{\text{N}_2\text{O}}/h''_{\text{C}_2\text{H}_2}$$

von dem Neutralsalze unabhängig sein.

Wie aus den Daten der Tabelle 4 ersichtlich ist, bleiben die $h_{\text{N}_2\text{O}}/h_{\text{C}_2\text{H}_2}$, $h_{\text{N}_2\text{O}}/h_{\text{J}_2}$ und $h_{\text{C}_2\text{H}_2}/h_{\text{J}_2}$ -Werte von dem als Lösungsmittel dienenden Neutralsalze unabhängig, ein Zeichen dafür, daß unsere Annahme richtig ist. Die beobachteten Ausnahmen lassen chemische Reaktionen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff vermuten. Darauf weist der Umstand hin, daß in solchen Fällen schon die h -Koeffizienten mit der Salzkonzentration einen Gang zeigen.

Auf diesem Zusammenhang fußend, können dann mit Hilfe der Gleichungen:

$$h_{\text{N}_2\text{O}}/1,25 = h_{\text{J}_2} \quad \text{bzw.} \quad h_{\text{C}_2\text{H}_2}/1,15 = h_{\text{J}_2} \quad (4)$$

unbekannte oder experimentell nicht ermittelbare h_{J_2} -Koeffizienten berechnet werden. Die so berechneten Werte sind in der Tabelle 4 in eckigen Klammern eingesetzt.

¹⁾ W. MANCHOT, M. JAHRSTORFER u. H. ZEPTEK, Z. anorg. u. allg. Chem. 141 (1924), 50.

²⁾ Aus Bequemlichkeit wurde anstatt mit der molaren mit der äquivalenten Salzkonzentration gerechnet. Dies konnte ohne weiteres geschehen, indem kein Gewicht auf die Kontrolle der DEBYE-AULAY'sche Formel gelegt wurde. Diese Frage möchten wir aber in einem späteren Artikel noch etwas ausführlicher behandeln.

Tabelle 3

n-Salz-Konz.	<i>h</i>	n-Salz-Konz.	<i>h</i>
Acetylen:		Acetylen (Fortsetzung):	
1,12 n-NaCl	0,0489	1,96 n-MnSO ₄	0,0523
2,26 n-NaCl	465	3,92 n-MnSO ₄	530
4,52 n-NaCl	462	Mittel: 0,0526	
Mittel: 0,0472		3,102 n-Al ₂ (SO ₄) ₃	0,0499
1,84 n-KCl	0,0378	4,884 n-Al ₂ (SO ₄) ₃	508
3,69 n-KCl	345	Mittel: 0,0503	
Mittel: 0,0361		3,96 n-Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,0344
2,207 n-MgCl ₂	0,0410	7,92 n-Fe ₂ (SO ₄) ₃	340
4,256 n-MgCl ₂	486	Mittel: 0,0342	
Mittel: 0,0448		3,42 n-Cr ₂ (SO ₄) ₃	0,0281
1,909 n-CaCl ₂	0,0438	6,84 n-Cr ₂ (SO ₄) ₃	295
4,084 n-CaCl ₂	407	Mittel: 0,0289	
Mittel: 0,0422		1,12 n-NaBr	0,0440
1,261 n-BaCl ₂	0,0605	2,24 n-NaBr	412
2,624 n-BaCl ₂	486	4,48 n-NaBr	405
Mittel: 0,0546		Mittel: 0,0419	
1,087 n-H ₄ NCl	0,0230	1,09 n-KBr	0,0332
2,174 n-H ₄ NCl	205	2,18 n-KBr	316
4,347 n-H ₄ NCl	167	4,36 n-KBr	294
Mittel: 0,0201		Mittel: 0,0314	
0,934 n-Na ₂ SO ₄	0,0692	1,068 n-H ₄ NBr	0,0199
1,932 n-Na ₂ SO ₄	668	2,137 n-H ₄ NBr	159
Mittel: 0,0680		4,273 n-H ₄ NBr	141
1,188 n-K ₂ SO ₄	0,0595	Mittel: 0,0166	
1,793 n-MgSO ₄	0,0572	Dinitrogenoxyd:	
3,586 n-MgSO ₄	584	1,15 n-NaCl	0,0507
Mittel: 0,0578		2,31 n-NaCl	509
2,748 n-(H ₄ N) ₂ SO ₄	0,0403	4,32 n-NaCl	493
4,610 n-(H ₄ N) ₂ SO ₄	392	Mittel: 0,0503	
Mittel: 0,0397		0,78 n-KCl	0,0387
1,830 n-ZnSO ₄	0,0559	1,25 n-KCl	391
3,660 n-ZnSO ₄	562	1,98 n-KCl	384
Mittel: 0,0560		3,21 n-KCl	374
1,476 n-NiSO ₄	0,0584	4,04 n-KCl	371
2,952 n-NiSO ₄	583	Mittel: 0,0381	
Mittel: 0,0583		1,86 n-CaCl ₂	0,0455
1,594 n-CoSO ₄	0,0562	3,98 n-CaCl ₂	459
3,188 n-CoSO ₄	554	Mittel: 0,0457	
Mittel: 0,0558		1,240 n-BaCl ₂	0,0534
1,44 n-FeSO ₄	0,0563	2,626 n-BaCl ₂	510
2,876 n-FeSO ₄	547	Mittel: 0,0522	
Mittel: 0,0555			

Tabelle 3 (Fortsetzung)

n-Salz-Konz.	<i>h</i>	n-Salz-Konz.	<i>h</i>
Dinitrogenoxyd (Fortsetzung):		Dinitrogenoxyd (Fortsetzung):	
1,07 n-H ₄ NCl	0,0231	1,11 n-KBr	0,0360
2,25 n-H ₄ NCl	215	2,15 n-KBr	364
4,30 n-H ₄ NCl	187	4,19 n-KBr	345
Mittel: 0,0211		Mittel: 0,0356	
0,9292 n-Na ₂ SO ₄	0,0759	1,04 n-H ₄ NBr	0,0207
1,954 n-Na ₂ SO ₄	732	2,11 n-H ₄ NBr	204
Mittel: 0,0745		4,15 n-H ₄ NBr	180
1,1982 n-K ₂ SO ₄	0,0631	Mittel: 0,0197	
1,80 n-MgSO ₄	0,0617	1,08 n-NaNO ₃	0,0398
3,56 n-MgSO ₄	639	1,31 n-NaNO ₃	388
Mittel: 0,0628		2,17 n-NaNO ₃	401
2,692 n-(H ₄ N) ₂ SO ₄	0,0472	3,01 n-NaNO ₃	408
4,36 n-(H ₄ N) ₂ SO ₄	480	4,20 n-NaNO ₃	404
Mittel: 0,0476		Mittel: 0,0400	
1,90 n-ZnSO ₄	0,0571	1,02 n-KNO ₃	0,0316
3,68 n-ZnSO ₄	587	2,15 n-KNO ₃	287
Mittel: 0,0579		Mittel: 0,0301	
1,874 n-NiSO ₄	0,0775	0,89 n-H ₄ N.NO ₃	0,0137
3,748 n-NiSO ₄	678	1,85 n-H ₄ N.NO ₃	138
Mittel: 0,0727		3,63 n-H ₄ N.NO ₃	136
1,576 n-CoSO ₄	0,0788	7,40 n-H ₄ N.NO ₃	139
3,152 n-CoSO ₄	678	Mittel: 0,0137	
Mittel: 0,0733		1,94 n-Mg(NO ₃) ₂	0,0296
1,44 n-FeSO ₄	0,0585	3,86 n-Mg(NO ₃) ₂	304
2,876 n-FeSO ₄	590	Mittel: 0,0300	
Mittel: 0,0587		2,730 n-Ca(NO ₃) ₂	0,0346
1,88 n-MnSO ₄	0,0554	5,460 n-Ca(NO ₃) ₂	348
3,86 n-MnSO ₄	557	Mittel: 0,0347	
Mittel: 0,0555		1,68 n-Zn(NO ₃) ₂	0,0327
3,0996 n-Al ₂ (SO ₄) ₃	0,0526	3,36 n-Zn(NO ₃) ₂	338
4,8846 n-Al ₂ (SO ₄) ₃	443	Mittel: 0,0332	
Mittel: 0,0484		Jod:	
3,96 n-Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,0788	0,5 n-NaNO ₃	(0,0276)
7,92 n-Fe ₂ (SO ₄) ₃	768	1,5 n-NaNO ₃	302
Mittel: 0,0778		3,0 n-NaNO ₃	336
3,42 n-Cr ₂ (SO ₄) ₃	0,0652	5,0 n-NaNO ₃	318
6,84 n-Cr ₂ (SO ₄) ₃	680	7,5 n-NaNO ₃	323
Mittel: 0,0666		Mittel: 0,0325	
1,125 n-NaBr	0,0472	0,5 n-KNO ₃	0,0219
2,17 n-NaBr	471	1,0 n-KNO ₃	259
4,46 n-NaBr	462	2,0 n-KNO ₃	232
Mittel: 0,0468		3,0 n-KNO ₃	245
		Mittel: 0,0239	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

n-Salz-Konz.	<i>h</i>	n-Salz-Konz.	<i>h</i>
Jod (Fortsetzung):		Jod (Fortsetzung):	
0,6855 n-Mg(NO ₃) ₂	0,0221	0,25 n-Na ₂ SO ₄	(0,0725)
1,714 n-Mg(NO ₃) ₂	259	0,75 n-Na ₂ SO ₄	593
3,427 n-Mg(NO ₃) ₂	212	2,0 n-Na ₂ SO ₄	600
5,135 n-Mg(NO ₃) ₂	251	3,5 n-Na ₂ SO ₄	598
6,855 n-Mg(NO ₃) ₂	244	Mittel: 0,0597	
Mittel: 0,0237		0,5 n-K ₂ SO ₄	(0,0425)
0,25 n-Ba(NO ₃) ₂	0,0184	1,0 n-K ₂ SO ₄	477
0,5 n-Ba(NO ₃) ₂	268	1,37 n-K ₂ SO ₄	565
Mittel: 0,0279		Mittel: 0,0521	
0,5264 n-Ca(NO ₃) ₂	289	0,5 n-Li ₂ SO ₄	0,0630
1,316 n-Ca(NO ₃) ₂	279	1,5 n-Li ₂ SO ₄	644
2,632 n-Ca(NO ₃) ₂	274	3,0 n-Li ₂ SO ₄	650
3,948 n-Ca(NO ₃) ₂	276	5,0 n-Li ₂ SO ₄	650
5,264 n-Ca(NO ₃) ₂	278	Mittel: 0,0643	
Mittel: 0,0159		0,5 n-MgSO ₄	0,0477
0,5 n-LiNO ₃	0,0180	1,5 n-MgSO ₄	499
1,5 n-LiNO ₃	145	3,0 n-MgSO ₄	502
3,5 n-LiNO ₃	134	5,0 n-MgSO ₄	503
5,5 n-LiNO ₃	152	Mittel: 0,0494	
8,7 n-LiNO ₃	186		

Tabelle 4

Salz	<i>h</i> _{C.H.}	<i>h</i> _{N₂O}	<i>h</i> _{J₂}	<i>h</i> _{N₂O} / <i>h</i> _{C.H.}	<i>h</i> _{N₂O} / <i>h</i> _{J₂}	<i>h</i> _{C.H.} / <i>h</i> _{J₂}
NaCl	0,0472	0,0503	[0,0403]	1,07	—	—
KCl	361	381	[305]	1,06	—	—
H ₄ NCl	201	211	[168]	1,05	—	—
BaCl ₂	522	546	[437]	1,05	—	—
CaCl ₂	422	457	[366]	1,08	—	—
MgCl ₂	448	—	[389]	—	—	—
Na ₂ SO ₄	680	745	597	1,10	1,25	1,14
K ₂ SO ₄	595	631	521	1,06	1,21	1,14
Li ₂ SO ₄	—	—	643	—	—	—
MgSO ₄	578	628	494	1,09	1,27	1,17
(H ₄ N) ₂ SO ₄	397	476	[381]	(1,20)	—	—
ZnSO ₄	560	579	[463]	1,04	—	—
NiSO ₄	583	727	[582]	(1,25)	—	—
CoSO ₄	558	733	[587]	(1,32)	—	—
FeSO ₄	555	587	[470]	1,06	—	—
MnSO ₄	526	555	[445]	1,06	—	—
Al ₂ (SO ₄) ₃	503	484	[387]	(0,96)	—	—
Fe ₂ (SO ₄) ₃	342	778	[623]	(2,38)	—	—
Cr ₂ (SO ₄) ₃	289	666	[533]	(2,30)	—	—
NaNO ₃	—	400	325	—	1,23	—
KNO ₃	—	301	239	—	1,26	—
LiNO ₃	—	—	159	—	—	—
H ₄ N·NO ₃	—	137	[110]	—	—	—
Mg(NO ₃) ₂	—	300	237	—	1,27	—
Ca(NO ₃) ₂	—	347	279	—	1,24	—
Zn(NO ₃) ₂	—	332	[266]	—	—	—
NaBr	419	468	[374]	1,12	—	—
KBr	314	356	[284]	1,13	—	—
(H ₄ N)Br	166	197	[158]	(1,19)	—	—
Mittel:				1,07	1,25	1,15

Um die Brauchbarkeit der h_{J_2} -Koeffizienten zu zeigen, wurden mit Hilfe der mit der Gleichung (4) berechneten h_{J_2} -Koeffizienten die Jodlöslichkeiten berechnet (siehe J_2 ber. in den Tabellen 1 und 2). Bei den Nitraten und Sulfaten lassen sich die beiden Werte vergleichen. (Siehe die J_2 ber. und J_2 gef. in der Tabelle 1). Wie ersichtlich, stimmen die experimentell gefundenen und die auf die erwähnte Weise berechneten Werte miteinander gut überein. Bei Chlorid-Bromid- und Jodidlösungen kann die Zuverlässigkeit von J_2 ber. aus später ersichtlichen Gründen experimentell nicht kontrolliert werden.

Der Aussalzwirkung nach weisen die einzelnen Neutralsalze sehr starke spezifische Unterschiede auf.

5. Die Aussalzwirkung und die Regel von Grube und Schmid

G. GRUBE und G. SCHMID¹⁾ haben gezeigt, daß die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen zwischen neutralen Molekülen oder von solchen, katalysiert von Wasserstoffionen, bzw. die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von Ionen, gemessen durch elektromotorische Kraft von Galvanelementen, mit der Salzkonzentration sich linear ändern. Bei einigen Ionenreaktionen könnte in konzentrierten Salzlösungen ein gleicher Zusammenhang aufgezeigt werden.²⁾ Wenn man die Formeln (1) bzw. (2) betrachtet, so sieht man ohne weiteres, daß die Logarithmen der Löslichkeiten und die Salzkonzentrationen einen linearen Zusammenhang aufweisen werden, wenn h mit der Salzkonzentration sich nicht ändert, d. h. wenn zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff keine chemischen Reaktionen vor sich gehen. Um die Richtigkeit der gemachten Folgerungen zu demonstrieren, wurden die logs-Werte als Ordinaten und die n -Salzkonzentrationen als Abszissen, bei den N_2O - und J_2 -Löslichkeiten aufgetragen (siehe die Figg. 4 und 5³⁾).

Wie ersichtlich, bekommt man Gerade mit verschiedener Neigung. Die Geraden haben den gleichen Anfangspunkt, d. h. die Löslichkeit des betreffenden Stoffes in reinem Wasser.⁴⁾ Dies hat zur Folge, daß bei Stoffen, bei welchen dieser Zusammenhang seine Gültigkeit

¹⁾ G. GRUBE u. G. SCHMID, Z. phys. Chem. 119 (1926), 19.

²⁾ Á. v. KISS u. I. BOSSÁNYI, Z. phys. Chem. 134 (1928), 26.

³⁾ Bei Acetylen lagen zu wenig Versuchsdaten vor, daß wir den Zusammenhang graphisch kontrollieren konnten.

⁴⁾ Wenn man die Formel (2) betrachtet, ist es einleuchtend, daß man den gleichen Zusammenhang finden wird, wenn anstatt der Löslichkeiten die mit Hilfe der Formel (8) berechneten Aktivitätskoeffizienten (die s_0/s -Werte) der betreffenden Nichteletrolyte gegen die Salzkonzentrationen aufgetragen werden.

behält, es genügt, in der betreffenden Salzlösung eine einzige Löslichkeitsbestimmung vorzunehmen, um die Neigung der Linie und so

die Löslichkeiten bei anderen Salzkonzentrationen berechnen zu können.

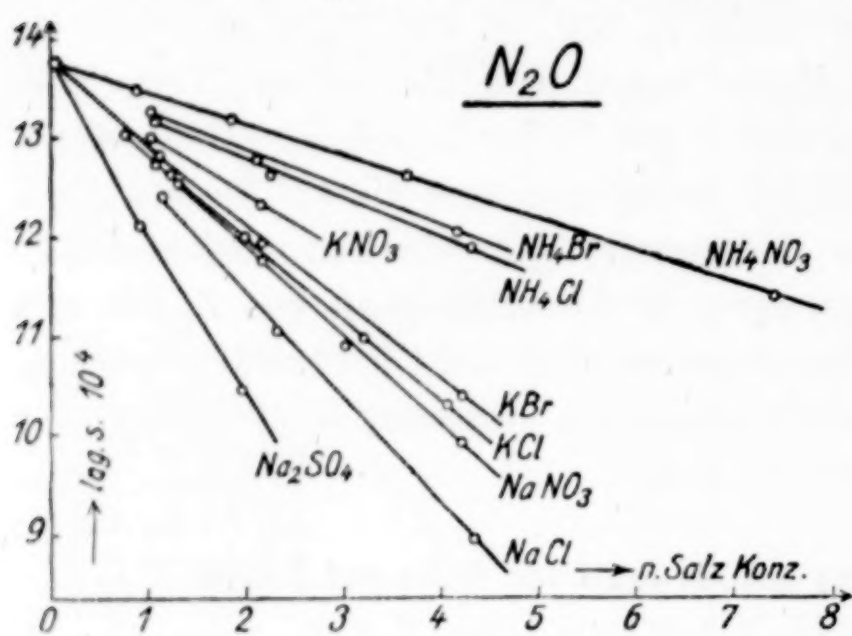


Fig. 4

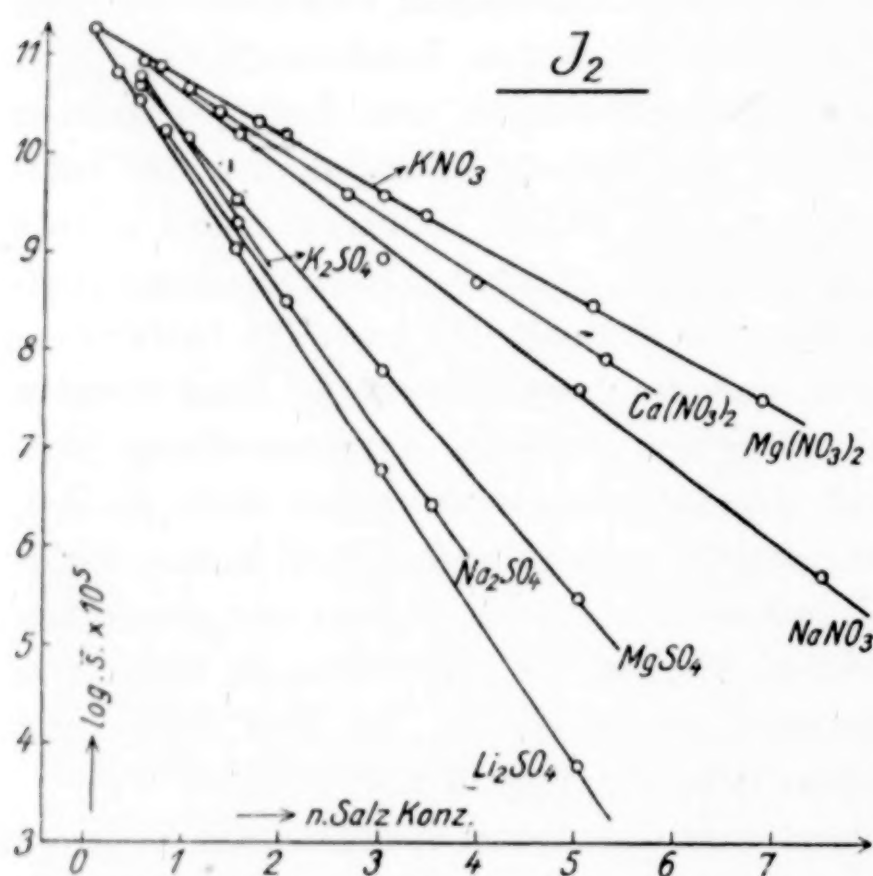
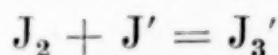


Fig. 5

6. Jodgleichgewichte in jodidhaltigen Nitrat- und Sulfatlösungen

Wie gesagt wurde, ist das gelöste Jod in jodidhaltigen Nitrat- und Sulfatlösungen vorwiegend als Trijodion vorhanden. Die Konstanten dieses Gleichgewichtes:



können aus den Löslichkeitsdaten folgenderweise berechnet werden. Soll die Löslichkeit des Jodes in jodidfreien Medien mit s und in a mol. jodkalihaltigen Salzlösungen mit s' bezeichnet werden, so kann die Gleichgewichtskonstante nach der Formel:

$$K_1 = \frac{c_{J_2} c_{J'}}{c_{J_3'}} = \frac{s[a - (s' - s)]}{s' - s} \quad (5)$$

berechnet werden. Diesen Berechnungen liegt die Annahme zugrunde, daß 0,025 mol. Jodkali die Eigenschaften des Mediums nicht in dem Maße ändert, daß dadurch auch die Löslichkeit des freien Jodes geändert würde. Dies trifft besonders bei den konzentrierteren Lösungen unbedingt auf das Richtige. Gewisse Schwierigkeiten bietet die Hydrolyse des Jodes, welche bei den in reinem Wasser

bzw. in jodidfreien Salzlösungen gemachten Lösungsversuchen berücksichtigt werden sollte. Die Hydrolysenkonstante ist nämlich nur in reinem Wasser bekannt.¹⁾ Wenn auch in konzentrierten Lösungen damit gerechnet wird, begeht man einen Fehler, welcher schwer zu schätzen ist. So haben wir lieber, der Hydrolyse wegen, mit den nicht korrigierten Löslichkeitsdaten gerechnet.

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, haben wir in verdünnten Lösungen den Wert von JAKOWKIN $K_1 = 0,00138$ wiedergefunden. Wenn man die Hydrolyse des Jodes berücksichtigt, bekommen wir $K_1 = 0,00137$. Nach den Bestimmungen der neueren Forscher wird als wahrscheinlichster Wert $K_1 = 0,00140$ ²⁾ angenommen. Wie G. JONNES und B. B. KAPLAN³⁾ aus Löslichkeitsmessungen gezeigt haben, bekommt man wegen der Anwesenheit von höheren Polyjodiden den etwas niedrigeren Wert.

Bei konzentrierteren Salzlösungen haben die K_1 -Werte einen ausgeprägten Gang, was schon von JAKOWKIN beobachtet wurde. Die Ursache davon ist, daß anstatt der Aktivitäten mit den Konzentrationen gerechnet wurde. Den Zusammenhang der beiden Konstanten weist die Gleichung auf:

$$K_a = K_c f_J f_{J_2} / f_{J_3'} \quad (6)$$

Da in verdünnten Lösungen die Aktivitätskoeffizienten der J' - und J_3' -Ionen gleich sind⁴⁾, und der Aktivitätskoeffizient des Jodes gleich eins gesetzt werden kann, so wird mit großer Annäherung:

$$K_a = K_c = 0,00140 \quad (7)$$

In konzentrierten Lösungen werden aber K_a und K_c voneinander abweichen. Aus den Löslichkeitsmessungen in jodidfreien Medien können die Aktivitätsfaktoren des freien Jodes mit der Formel:

$$s_0 f_0 = s f \quad (8)$$

berechnet werden. Hier sind s_0 und s bzw. f_0 und f die Löslichkeiten bzw. die Aktivitätskoeffizienten in reinem Wasser und in der Salzlösung. Weil in reinem Wasser $f_0 = 1$ ist, so wird: $f = s_0/s$. Die nach dieser Formel berechneten f_{J_2} -Werte findet man in der Tabelle 1 zusammengestellt.

¹⁾ W. C. BRAY, Journ. Amer. Chem. Soc. **32** (1910), 937; **33** (1911), 1487.

²⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, Phys. Chem. Tab. 5. Aufl., **2**, 1168.

³⁾ G. JONNES u. B. B. KAPLAN, Journ. Amer. Chem. Soc. **50** (1925), 1845.

⁴⁾ G. JONNES u. B. KAPLAN, l. c.

Mit Hilfe der Gleichung

$$K_c f_{J_2}/0,00140 = f_{J_3'}/f_{J'} \quad (9)$$

kann der Quotient der Aktivitätskoeffizienten der J_3' - und J' -Ionen berechnet werden. Diese Daten findet man in der Tabelle 1. Wie ersichtlich, nimmt der Aktivitätskoeffizient der J_3' -Ionen gegenüber dem Aktivitätskoeffizient der J' -Ionen mit wachsender Salzkonzentration rapide zu. Daß die Aktivitätskoeffizienten der beiden Ionen in konzentrierten Salzlösungen auf verschiedene Weise geändert werden, ist zu erwarten. Nach H. S. HARNED¹⁾ sollten die Aktivitäten der asymmetrischen Ionen stärker geändert werden. Es ist eine weitere Frage, ob der Zuwachs des $f_{J_3'}/f_{J'}$ -Quotienten allein dem angeführten Umstande zugeschrieben werden sollte, oder ob noch nicht berücksichtigte chemische Reaktionen des Jodes mit den Lösungsmittelionen mitspielen werden.²⁾ Diese Frage werden wir im Verbande mit der Löslichkeit des Jodes in Chloridlösungen noch ausführlicher besprechen.

7. Jodgleichgewichte in jodidhaltigen Chlorid- und Bromidlösungen

W. HERTZ und F. HIEBENTHAL³⁾ haben die Löslichkeit des Jodes in wäßrigen Chloridlösungen gemessen. Ihre Werte liegen aber mit 5—10% niedriger als die Daten der anderen Forscher. Sonach müßten sie unberücksichtigt gelassen werden. CHR. WINTHER⁴⁾ hat versucht, die Jodgleichgewichte in jodidhaltigen Chloridlösungen aus Löslichkeits- und Verteilungsmessungen zu berechnen. Dabei wird angenommen, daß die Löslichkeit des freien Jodes, umgerechnet auf dieselbe Menge reinen Wassers, von dem gelösten Salze unabhängig ist. Um über die Brauchbarkeit dieser Annahme klar zu werden, haben wir unsere in Nitrat- und Sulfatlösungen beobachteten Löslichkeiten auf 997,1 g reines Wasser umgerechnet. Wie aus den Daten der Tabelle 5 ersichtlich ist, ändern sich die so berechneten Löslichkeiten des freien Jodes mit der Salzkonzentration. Es ist auch eine gleiche Wirkung zu erwarten bei den Chloridlösungen, wodurch die Berechnungen von WINTHER etwas an Sicherheit verlieren.

¹⁾ H. S. HARNED, Journ. Amer. Chem. Soc. 49 (1917), 1.

²⁾ In solchen Fällen, wo die γ -Koeffizienten von der Salzkonzentration unabhängig sind, sehen wir keinen Grund dafür, dies anzunehmen. Sicher kann die Frage aber erst entschieden werden, wenn wir im Besitze der Aktivitäten sind.

³⁾ W. HERTZ u. HIEBENTHAL, Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1929), 363.

⁴⁾ CHR. WINTHER, Z. phys. Chem. (B) 3 (1929), 299.

Tabelle 5

n-Salz-Konzentration	J ₂ Mol mit <i>h</i> -Koeffizienten berechnet	J ₂ Mol nach WINTHER's Methode berechnet	J ₂ Mol gefunden
0,5 n-KCl	0,001230	0,00131	—
1,0 n-KCl	1136	129	—
1,5 n-KCl	1049	127	—
2,0 n-KCl	0969	125	—
3,0 n-KCl	0827	121	—
4,0 n-KCl	0705	117	—
0,5 n-NaCl	0,001198	0,00132	—
1,5 n-NaCl	0969	129	—
3,0 n-NaCl	0705	125	—
5,0 n-NaCl	0461	119	—
0,5 n-NaNO ₃	0,001223	0,00131	0,001238
1,5 n-NaNO ₃	1031	127	1048
3,0 n-NaNO ₃	0798	120	0780
5,0 n-NaNO ₃	0567	111	0573
7,5 n-NaNO ₃	0370	099	0369
0,25 n-Na ₂ SO ₄	0,001230	0,00133	0,001210
0,75 n-Na ₂ SO ₄	1051	132	1052
2,0 n-Na ₂ SO ₄	0708	130	0705
3,5 n-Na ₂ SO ₄	0441	127	0440

J. S. CARTER und C. R. HOSKINS¹⁾ haben, um die Dissoziationskonstante des J₂Cl'-Komplexes berechnen zu können, die Löslichkeit des Jodes in Chloridlösungen gemessen. Die Löslichkeit des freien Jodes wird mit der Formel (1) berechnet. Indem die Größen *h* und *s* ihnen nicht bekannt waren, haben sie mit Hilfe der Gleichung:

$$K_c = c_{J_2} c_{Cl} / c_{J_2Cl} \quad (10)$$

aus den Löslichkeitsdaten des Jodes in Chloridlösungen *K_c* so berechnet, daß die Gleichung (10) anstatt *c_{J₂}* die Löslichkeit des freien Jodes in reinem Wasser eingesetzt wurde. Die so erhaltenen *K_c*-Werte haben sie gegen die Salzkonzentrationen graphisch aufgetragen. Durch Extrapolation haben sie *K_c* für unendlich verdünnte Lösung, d. h. *K_a* erhalten. Im Besitze dieses Wertes könnten dann die zwei Unbekannten *h* und *s* der Gleichung (1) berechnet werden. Sie haben mit Grammoll pro 1000 Grammoll Wasser-Einheiten gerechnet. Ihre Werte umgerechnet, hat sich herausgestellt, daß wegen der Extrapolation *K_a* 5—10% unsicher ist.

Zur Berechnung der Jodgeleichgewichte in jodidfreien bzw. in jodidhaltigen Chloridlösungen haben wir die Löslichkeiten des freien Jodes im betreffenden Lösungsmittel nötig. Indem diese Größen der direkten Bestimmung entgehen, müßten sie berechnet werden.

¹⁾ J. S. CARTER u. C. R. HOSKINS, Journ. chem. Soc. (1929), 580.

Dazu diene die obenerwähnte Relation der h -Koeffizienten. Die Gleichung:

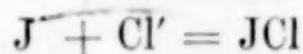
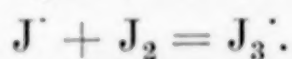
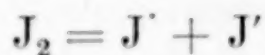
$$h_{\text{N}_2\text{O}}/1,25 = h_{\text{J}_2}$$

gestattet nämlich die Berechnung der experimentell nicht bestimm-
baren h_{J_2} -Koeffizienten. (Siehe die in eckige Klammern gesetzten
Werte der Tabelle 4.) Im Besitze von h_{J_2} können dann die Löslich-
keiten des freien Jodes in den betreffenden Chloridlösungen mit der
Formel (1) berechnet werden. Diese Daten findet man unter $\text{J}_{2\text{ber.}}$
in der dritten Spalte der Tabelle 2. Bei LiCl sind die $h_{\text{N}_2\text{O}}$ - bzw.
 $h_{\text{C}_2\text{H}_2}$ -Werte unbekannt, und so konnten diese Berechnungen nicht
durchgeführt werden. Im Besitze der Löslichkeiten des freien Jodes
können dann aus den experimentellen Löslichkeitsdaten in jodid-
freien Chloridlösungen (vgl. die zweite Spalte der Tabelle 2) die
 K_c -Dissoziationskonstanten des $\text{J}_2 + \text{Cl}' = \text{J}_2\text{Cl}'$ Gleichgewichtes be-
rechnet werden, wenn in die Formel (5) anstatt a die Chlorionen-
konzentration und anstatt s bzw. s' die berechneten bzw. die experi-
mentell gefundenen Löslichkeiten in der betreffenden Chloridlösung
eingesetzt werden. (Vgl. die dritte bzw. zweite Spalte der Tabelle 2.)
Die so berechneten K_c -Werte findet man unter K_2 in der Tabelle 2.

Bei der $\text{J}_2\text{Cl}'$ -Dissoziation können die $f_{\text{J}_2\text{Cl}'}/f_{\text{Cl}'}$ Quotienten aus
den K_c -Werten auf die bei der J_3' -Dissoziation gezeigte Weise
nicht berechnet werden. Es fehlen nämlich die experimentell be-
stimmbaren Löslichkeiten des freien Jodes. Ohne dies können die
Jodaktivitäten mit der Formel (8) nicht berechnet werden.

Im Besitze der K_c -Werte der $\text{J}_2\text{Cl}'$ -Dissoziation können dann
aus den Löslichkeitsmessungen in jodidhaltigen Chloridlösungen
(vgl. die vierte Spalte der Tabelle 2) auch die K_c -Konstanten des
 J_3' -Gleichgewichtes berechnet werden (vgl. die K_1 -Werte der
Tabelle 2).

Unlängst wurde von WINTHER¹⁾ die Löslichkeit des Jodes in
jodkalihaltigen Salzsäurelösungen in weitem Konzentrationsgebiet
bestimmt. Diese Versuche wurden durch Extinktionsmessungen
ergänzt. Um den bekannten Gang der K_c -Konstanten des J_3' - und
 $\text{J}_2\text{Cl}'$ -Gleichgewichtes zu beheben, werden neben diesen noch die
folgenden Gleichgewichte:



¹⁾ CHR. WINTHER, l. c.

berücksichtigt. Indem die Aktivitäten der in Frage stehenden Stoffe nicht bekannt sind, wird anstatt ihrer mit den Konzentrationen gerechnet. Dem Verfahren liegt die Tatsache zugrunde, wenn auch seine Berechtigung von WINTHER etwas anders angegeben wird¹⁾, daß die Aktivitätskoeffizienten der in den Gleichungen vorkommenden J^- bzw. J' , J^- bzw. J_3^- , Cl^- bzw. J_2Cl^- bei den benützten Konzentrationen von den Neutralsalzen auf gleiche Weise geändert werden, und daß der Aktivitätskoeffizient des freien Jodes unverändert gleich eins bleibt. U. E. werden beide Annahmen in konzentrierteren Salzlösungen nicht zutreffen. Nach CARTER und HOSKINS²⁾ werden die Aktivitäten der asymmetrischeren J_3^- -, $J_3'^-$ und J_2Cl^- -Ionen stärker geändert als die der J^- -, J'^- und Cl^- -Ionen. So ist ein Gang der K_c -Konstanten unbedingt zu erwarten. Dies allein macht die Einführung von neuen Gleichgewichten noch nicht notwendig. Unterstützt von den Resultaten der Extinktionsmessungen, kann diese Frage erst im Besitze der Aktivitäten erfolgreich angegriffen werden. J. M. BELL und M. L. BUCKLEY³⁾ haben die Löslichkeit des Jodes in KBr- und NaBr-Lösungen bestimmt (vgl. Tabelle 6). Aus diesen Daten kann die K_c -Konstante des $J_2 + Br^- = J_2Br^-$, $K_3 = c'_{Br} c_{J_2} / c_{J_2Br^-}$

Tabelle 6

n-Salz-Konzentration	J_2 ber.	$J_2 + BrJ_2$	BrJ_2	Br	K_3
0,9367 n-NaBr	0,001108	0,0133	00 122	0,9245	0,0840
1,824 n-NaBr	931	212	203	1,804	828
2,641 n-NaBr	793	269	261	2,615	795
3,473 n-NaBr	674	299	292	3,444	795
4,104 n-NaBr	595	319	313	4,073	775
4,849 n-NaBr	514	324	319	4,817	777
5,537 n-NaBr	450	322	318	5,505	778
6,141 n-NaBr	399	311	307	6,110	795
6,604 n-NaBr	365	297	293	6,575	818
7,292 n-NaBr	319	276	273	7,265	848
7,346 n-NaBr	315	275	272	7,319	848
0,5092 n-KBr	0,001235	0,0088	0,0076	0,5016	0,0815
0,8982 n-KBr	1166	139	127	0,8855	813
1,478 n-KBr	1070	207	196	1,458	796
1,931 n-KBr	1000	267	257	1,905	741
2,369 n-KBr	937	314	305	2,339	719
2,778 n-KBr	882	358	349	2,743	693
3,168 n-KBr	832	398	390	3,129	668
3,453 n-KBr	798	432	424	3,411	642
3,879 n-KBr	749	474	467	3,834	615
4,283 n-KBr	705	503	496	4,233	602
4,604 n-KBr	672	531	524	4,552	584
4,771 n-KBr	656	547	540	4,717	573

¹⁾ CHR. WINTHER, l. c., S. 308.

²⁾ J. S. CARTER u. C. R. HOSKINS, l. c.

³⁾ J. M. BELL u. M. L. BUCKLEY, Journ. Amer. Chem. Soc. 34 (1912), 10, 14.

Gleichgewichtes berechnet werden. Zu dem Zwecke haben wir die Löslichkeiten des freien Jodes in den betreffenden Bromidlösungen nötig. Dies können wir mit der Gleichung (1) berechnen, wenn anstatt h die entsprechenden Werte

$$h_{J_2(KBr)} = 0,028 \quad \text{bzw.} \quad h_{J_2(NaBr)} = 0,038$$

eingesetzt werden. Diese h -Werte können wieder mit Hilfe der Gleichungen:

$$h_{N_2O(KBr)}/1,25 = h_{J_2(KBr)} \quad \text{bzw.} \quad h_{N_2O(NaBr)}/1,25 = h_{J_2(NaBr)}$$

erhalten werden, wenn die entsprechenden Werte aus der Tabelle 4 eingesetzt werden.

Wie aus der Tabelle 6 ersichtlich, ändert sich K_3 regelmäßig mit der Salzkonzentration. Ihre Änderung liegt in der erwarteten Richtung. Die spezifischen Unterschiede der Kalium- bzw. der Natriumionen macht sich auch hier geltend. Die $f_{J_2Br'}/f_{Br'}$ -Quotienten lassen sich aus oben gesagten Gründen nicht berechnen.

Zusammenfassung

Es wurde die Löslichkeit des Jodes in 0,025 mol. jodkalihaltigen bzw. jodidfreien Salzlösungen bestimmt.

Es wurde eine Methode zur Berücksichtigung der Aussalzwirkung der Neutralsalze angegeben.

Es werden aus Löslichkeitsdaten die K_c -Konstanten des J_3' -, J_2Cl' - und J_2Br' Gleichgewichtes berechnet.

Es werden die Schwierigkeiten der Berechnung der thermodynamischen K_a -Konstanten diskutiert.

Es werden die Aktivitäten des Jodes und die Quotienten der J_3'/J' Aktivitäten berechnet.

Szeged (Ungarn), 2. Chemisches Institut der Universität.
August 1931.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Oktober 1931.

Beiträge zur Kenntnis von Hydrogelen

XI. Mitteilung

Über das System Siliciumdioxid/Wasser

Von A. SIMON und P. RATH

Mit 2 Figuren im Text

Problemstellung

Die Oxydhydrate haben in den letzten Jahren als Katalysatoren und zur Trennung von Enzymen Bedeutung erlangt. Dabei erwiesen sich die gewünschte katalytische Eigenschaft bzw. selektive Absorption von Oxydhydraten eng mit dem Wassergehalt bzw. der Art der Wasserbindung verbunden, und die hydratischen Oxyde der vierten Gruppe des periodischen Systems bevorzugt als wirksam. Besondere Bedeutung gewann die Frage nach der Herstellung stöchiometrisch konstituierter Hydrate, weshalb man sich bemühte, Methoden zu ihrer Herstellung auszuarbeiten und sie selbst präparativ zu bereiten.

Während dies für die Vertreter der ersten und zweiten, sowie der siebenten und achten Gruppe des periodischen Systems im allgemeinen leicht zu realisieren ist, wachsen die Schwierigkeiten, steigend über die dritte¹⁾ bzw. sechste und fünfte²⁾ Gruppe zur vierten, deren Vertreter die geringste Neigung zur Ausbildung stöchiometrischer Hydrate zeigen und bisher nur als kolloide Gele variablen Wassergehalts darzustellen waren. Maßgeblich für die Herstellung stöchiometrischer Hydrate ist vor allem die Kristallisationsfähigkeit, die bei den hydratischen Oxyden der vierten Gruppe gering zu sein scheint. Eine Beschleunigung der Kristallisation ist im allgemeinen durch Temperatur- und Druckerhöhung zu erreichen, da Temperatursteigerung die Schwingungsimpulse und die Schwingungs-

¹⁾ G. F. HÜTTIG u. E. v. WITTGENSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **171** (1928), 323.

²⁾ A. SIMON, Z. anorg. u. allg. Chem. **149** (1925), 101; Koll.-Ztschr. **36** (1925), ZSIGMONDY-Festschrift, Z. anorg. u. allg. Chem. **161** (1927), 113; H. A. SIMON u. O. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1929), 101, 107.

frequenz der Moleküle erhöht, d. h. die Sperrigkeit herabsetzt, während gleichzeitig Drucksteigerung die thermische Dissoziation verhindert. Temperatur und Drucksteigerung werden also die Kristallisation begünstigen und häufig kristallisierte Oxydhydrate zu bereiten gestatten, wie A. SIMON und Mitarbeiter¹⁾ bei den Oxyden des Antimons, Arsens und Chroms zeigen konnten.

Leider versagt die Temperatur-Drucksteigerungsmethode aber bei leicht zersetzlichen Hydraten, wie bei denen des Siliciums- und des Zinndioxyds. Nun ist es verhältnismäßig einfach, kristallisierte Alkalisalze von Oxydhydratsäuren der vierten Gruppe zu synthetisieren, und es war zu hoffen, aus diesen Salzen bei vorsichtiger Zersetzung mit starken Säuren bei niederen Temperaturen die den ersteren zugrunde liegenden sauren Verbindungen frei zu bereiten²⁾.

Aufgabe der vorliegenden Arbeiten sollte sein, über die kristallisierten Kiesel- bzw. zinn-sauren Alkalisalze die entsprechenden Säuren zu gewinnen und ihre Existenz durch *p-t*-Diagramme zu beweisen. Für den Existenzbeweis lagen aber große, methodische Schwierigkeiten vor. Wenn z. B. die entstehenden freien — in wäßrigen Medien gefällten — kristallinen Säuren so fein fallen, daß die Einzelteilchen molekulare Dimensionen nicht allzusehr überschreiten, so können die letzteren zunächst noch als Kapillarbausteine bestehen bleiben und damit den kolloiden Gesamtcharakter der Substanz nicht wesentlich beeinflussen. D. h. also, daß bei den kristallisierten Oxydhydraten neben dem chemisch gebundenen Wasser auch freies Wasser in absorbierter oder imbibierter Form vorhanden sein kann. Da bis heute keine Methode bekannt ist, in solchen kolloiden Gebilden chemisch gebundenes Wasser sicher neben kapillar- oder ähnlich fixiertem nachzuweisen, oder die beiden Bindungsarten voneinander zu unterscheiden³⁾, sollte, um diese Schwierigkeiten zu beseitigen, versucht werden, anstatt wie bisher in wäßrigem Medium, die Darstellung der Hydrate unter Ausschluß des Wassers als Dispersionsmittel vorzunehmen. Dieses ließe sich durch Zersetzen der erwähnten Alkalisalze durch wasserfreie Säuren — z. B. Chlorwasserstoffsäure in gasförmigem oder flüssigem Zustand — bewirken. Man hätte dabei

¹⁾ A. SIMON, l. c.

²⁾ W. DILTHEY u. E. HÖLTERHOFF, Ber. **62** (1929), 24.

³⁾ B. SAXTON u. W. FOOTE, Am. Soc. **38** (1916), 588; **39** (1917), 1103; R. ZSIGMONDY u. W. BACHMANN, Z. anorg. Chem. **79** (1913), 202; R. WILLSTÄTTER u. H. KRAUT, Chem. Ber. **59** (1926), 2541; **56** (1923), 149, 1117; **57** (1924), 58, 63, 1082, 1491; **58** (1925), 2448, 2458, 2462; Zentralbl. f. Mineralog. (1926), 64 (A).

vielleicht einmal das Gitter der zu erwartenden Säure schon vorgebildet, so daß nur ein Austausch zwischen Alkali und Wasserstoff stattfände, zum anderen jede Möglichkeit der kapillaren Bindung von freiem Wasser ausgeschlossen, mithin unter Voraussetzungen gearbeitet, die sowohl für die Darstellung der Hydrate als auch für deren exakten, experimentellen Nachweis günstig sind. Da die Kenntnis der Konstitution der Hydrate dieser Alkalisalze für die herzustellenden freien Säuren von großer Bedeutung war, mußte im Rahmen der gewählten Gesamtaufgabe eine eingehende Untersuchung der Natriumsilikate und -stannate erfolgen, über die wir in späteren Abhandlungen berichten.

Die Apparatur

Zur Festlegung der Zustandsdiagramme sollte ein HÜTTIG'sches¹⁾ Tensimeter in der von SIMON²⁾ und Mitarbeitern modifizierten Form dienen. Da die Zersetzung der Alkalisilikate unter Ausschluß von

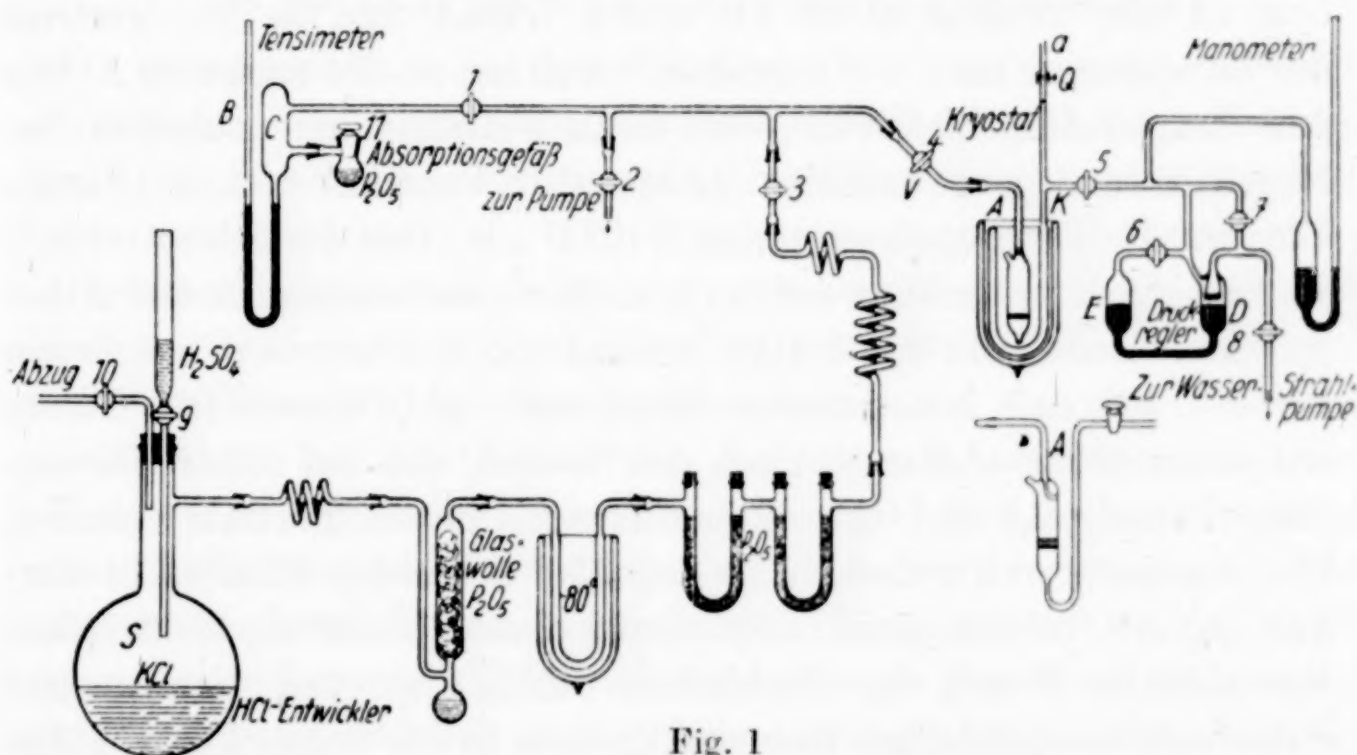


Fig. 1

Luft (Kohlensäure und Feuchtigkeit) im Vakuum durchgeführt werden, und auch später eine Berührung der Substanz mit Luft vermieden werden mußte, haben wir die Synthese der Kieselsäure im Tensimeterreaktionsgefäß selbst durchgeführt. Die zum Auf- und Abbau verwendete Apparatur zeigt Fig. 1.

In einem Destillierkolben *S* befindet sich feinpulverisiertes Kaliumchlorid, das vorher 1—2 Stunden bei einer Temperatur von

¹⁾ G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **114** (1920), 161.

²⁾ A. SIMON u. TH. SCHMIDT, Koll.-Ztschr. **36** (1925), 65.

150° C getrocknet war. Das durch den Hahn 10 abschließbare Gasableitungsrohr diente zum Regulieren des HCl-Drucks und ist ebenso wie der Tropftrichter gasdicht in den Kolben eingeführt. Der in S entstehende Chlorwasserstoff passiert zur Trocknung eine mit Phosphorpentoxyd und Glaswolle beschickte Absorptionsröhre, danach eine Kältemischung aus Kohlensäure und Alkohol und anschließend ein System aus mehreren Phosphorpentoxyd-U-Röhrchen. Durch den Hahn 3 tritt der getrocknete Chlorwasserstoff in das Tensimeter ein. Um das Manometerquecksilber vor dessen Einwirkung zu schützen, wird zwischen dem Volumen C und dem Verbindungsstück V der Hahn I eingefügt. Dieser wird nur während der Salzsäureumsetzung geschlossen und bleibt während des Abbaus ständig geöffnet.

Da die Existenzgebiete der zu erwartenden Hydrate unbekannt waren, so mußte man die Entwässerung des Zersetzungsprodukts bei tieferer Temperatur beginnen. Nun kann ein Hydrat niemals eine niedrigere Tension haben als reines Wasser und da für letzteres der Dampfdruck bei -30° C praktisch null ist, mußte man zum Abbau das Temperaturgebiet von -30° C an aufwärts kontinuierlich beherrschen und jede beliebige Temperatur konstant halten können. Dies war für Temperaturen unter +10° C mit Hilfe des SIMON'schen¹⁾ Kryostaten K unter Verwendung von flüssigem Ammoniak und Äther möglich. An Stelle des früher beschriebenen Steigrohrs wurde ein von FR. FEHÈR²⁾ konstruierter Druckregler *ED* verwendet. Dieser hat außer größerer Handlichkeit den Vorteil, daß bei seiner Verwendung Puffergefäß und Quecksilberniveauflasche in Fortfall kommen. Für Temperaturen zwischen 10 und 150° C wurden Ölbäder in Verbindung mit Toluolreglern benützt, und oberhalb 150° die elektrischen Simon-Müller-Öfen³⁾ in Verbindung mit dem von SIMON und FISCHER⁴⁾ beschriebenen Temperaturregler in der neuen Form.⁵⁾ Die Messung der Temperatur wird bis 350° C durch Quecksilberthermometer und darüber hinaus mit einem geeichten Platin-Platinrhodiumthermoelement vorgenommen. In das Reaktionsgefäß A, in dem Auf- und Abbau vor sich gehen, wurde eine engporige Fritte ein-

¹⁾ A. SIMON, O. FISCHER, R. GLAUNER, L. EHLING, Chem. Ber. **60** (1926), 568; **61** (1928), 2173.

²⁾ Dr. FEHÈR berichtet später über diesen Druckregler.

³⁾ A. SIMON u. G. MÜLLER, Z. angew. Chem. **45** (1926), 1377 ff.

⁴⁾ A. SIMON u. O. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **162** (1927), 279.

⁵⁾ A. SIMON u. P. RATH, Nachtrag zur Arbeit SIMON-FISCHER, Z. angew. Chem. im Druck.

gebaut, auf die die umzusetzende Substanz durch das seitliche Einfüllrohr eingewogen wird. An diesen eigentlichen Reaktionsraum schließt sich nach unten das Absaugrohr an (vgl. Nebenfigur), das durch einen Hahn gegen die äußere Luft abgeschlossen werden kann und das an seiner tiefsten Stelle zu einer Ausbauchung aufgeblasen wurde, um das aus der Substanz extrahierte Wasser bzw. die an den Wänden des Absaugrohrs haftende, wäßrige Salzsäure aufzufangen. Zwischen dieser Verbreiterung und dem Reaktionsvolumen ist das Absaugrohr an einer Stelle zu einer Verjüngung ausgezogen, um nach beendeter Umsetzung das Absaugrohr leicht abschmelzen zu können. Um ein etwaiges Emporschleudern der Substanz oder ein Verstäuben während des Abbaus möglichst zu verhindern, wird in dem engeren Teil des Gefäßes eine Glasfalle angebracht.¹⁾ An Hahn 2 ist während der Salzsäureeinwirkung ein Manometer zur Messung des Überdrucks angeschlossen.

Die Herstellung von Kieselsäurehydraten durch Säurezersetzung

Im speziellen wurde hier Natriumsilikat mit Salzsäure zersetzt. Eingehende Vorversuche hatten gezeigt, daß nur mit kristallwasserhaltigen Alkalisalzen eine quantitative Umsetzung zu erzielen war. Des weiteren ergab sich, daß flüssige, zu Beginn der Reaktion im Überschuß vorhandene Salzsäure, nahezu wasserfreies Siliciumdioxid lieferte. Nun war aus der Literatur²⁾ bekannt, daß der Chlorwasserstoff ein Tri-, Di- und Monohydrat bildet, die sich bei -25° bis $-21,3^{\circ}$ bzw. bei -15° C zersetzen. Bei der im folgenden eingehaltenen Temperatur kam die Bildung eines Di- bzw. Monohydrats in Frage und da die Möglichkeit bestand, daß diese Hydrate stabiler sind als die event. herstellbaren Hydrate des Kieselsäureanhydrids, stellte man durch Verwendung von Natriumsilicat-4-Hydrat so viel Wasser zur Verfügung, daß sich diese Chlorwasserstoffhydrate bilden konnten und dann noch genügend Wasser vorhanden war, um die Orthokieselsäure aufzubauen. Nun war vorauszusehen, daß bei einer größeren Stabilität der Salzsäurehydrate bei Verwendung eines Überschusses von Chlorwasserstoff zwar eine quantitative Umsetzung eintreten, zugleich sich aber wasserfreies Kieselsäureanhydrid bilden würde. War dagegen die wasserbindende Kraft der Kieselsäure größer als die des Chlorwasserstoffs, so war bei großen Stabilitätsunterschieden Ortho-, Pyro- oder Metakieselsäure als Reaktionsprodukt

¹⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **127** (1923), 2—3.

²⁾ F. EPHRAIM, Anorganische Chemie, 4. Aufl. (1929), 188.

zu erwarten. Ein dritter möglicher Fall wäre dann noch gewesen, daß bei ähnlicher Größe der Wasserbindungskräfte für Chlorwasserstoff und Kieselsäureanhydrid sich ein Gleichgewicht zwischen dem Chlorwasserstoffhydrat und dem Kieselsäurehydrat einstellen würde, welches allerdings bei Anwendung überschüssiger Säure (HCl) sich zugunsten der Bildung von deren Hydrat verschieben und wasserfreies Kieselsäureanhydrid hinterlassen würde. Dabei war aber noch zu berücksichtigen, daß ein Unterschied bezüglich der Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf ein fertig gebildetes Kieselhydrat und auf ein erst sich bildendes bestehen mußte. Nimmt man an, daß der Chlorwasserstoff und das Kieselsäureanhydrid bezüglich ihrer Hydrate ähnlich stabil sind, so wird eine Konkurrenz der beiden um das bei der Zersetzung des Silikats freiwerdende Wasser entstehen, wobei der im Überschuß vorhandene Bestandteil fast alles Wasser beanspruchen wird. Überschüssiger Chlorwasserstoff wird in solchem Falle das gewissermaßen naszierende Wasser sofort an sich reißen und es nicht zum Aufbau eines Systems $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ kommen lassen, auch dann nicht, wenn das letztere stabiler ist, während andererseits überschüssige Salzsäure ein einmal gebildetes Hydrat der Kieselsäure vielleicht nicht mehr zersetzen kann.¹⁾ Es wird also die Reaktion zwischen überschüssigem Chlorwasserstoff und Natriumsilicat bezüglich des Reaktionsprodukts unter Umständen prinzipiell verschieden sein von derjenigen zwischen überschüssigem Natriumsilikat und Chlorwasserstoff. Während im ersten Fall wasserfreies Kieselsäureanhydrid entsteht, mußte im zweiten Falle ein Kieselhydrat resultieren. Selbst bei größerer Stabilität des Chlorwasserstoffhydrats würde bei überschüssigem Natriumsilicat hydratisches Kieselsäureanhydrid entstehen, weil der Chlorwasserstoff genügend Wasser vorfände, sich zu hydratisieren, und als Hydrat nun mit dem Silikat unter Kieselsäureanhydratbildung reagieren müßte. Es wurde deshalb so verfahren, daß der Chlorwasserstoff in geringer Konzentration auf überschüssiges Silicat einwirkte. Da man zugleich nur ein niederes Hydrat des Chlorwasserstoffs zur Einwirkung bringen wollte, arbeitete man bei -25°C . Bei dieser Temperatur ist der Chlorwasserstoff gasförmig. Er wurde langsam durch das Natriumsilicat, welches sich auf der Fritte befand, gedrückt, so daß auf einmal

¹⁾ Erinuert sei an das Verhalten des Kobaltsulfides gegenüber Salzsäure. Kobalt läßt sich aus verdünnter, salzsaurer Lösung nicht durch Schwefelwasserstoff fällen, da das Kobaltsulfid in stat. nasc. in verdünnter Salzsäure löslich ist. Einmal gefälltes Kobaltsulfid ist aber nicht mehr in Salzsäure löslich.

stets weniger Chlorwasserstoff einwirkte als zum quantitativen Umsatz notwendig war. Da bei höherer Stabilität eines Hydrates des Kieselsäureanhydrids der Chlorwasserstoff, der nach der Umsetzung des Natriumsilikats noch einwirkte, keine Zersetzung des Hydrats mehr bedingen würde, brauchte man die gasförmige Salzsäure nicht zu dosieren.

Im vorliegenden Fall ließ man durch Hahn 3 getrocknetes Chlorwasserstoffgas in die evakuierte Apparatur einströmen bis der Druck 995 mm Hg Säule betrug. Sämtliche Hähne waren dabei gegen ein Herausschleudern durch Gummischläuche gesichert. Nach 3tägigem Einwirken war der Druck um 45 mm gesunken. Er wurde erneuert und dafür Sorge getragen, daß er während der nächsten 3 Tage konstant blieb. Anschließend ließ man weitere 3 Tage bei -20°C schmoren¹⁾ und saugte dann das Gas vorsichtig mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe durch die Fritte ab. Dabei sammelten sich in der Verbreiterung des Absaugrohrs einige Flüssigkeitströpfchen an. Das umgesetzte Material wurde dann mit gekühltem, absolutem Alkohol und dann mit absolutem Äther gewaschen. Nach dem Abschmelzen des Spül- und Absaugrohrs wurde die Substanz durch eine Kohlensäure-Alkoholmischung 2 Stunden lang auf -79°C abgekühlt, die ganze Apparatur auf Hochvakuum gebracht und bei -15°C mit dem isobaren Abbau begonnen²⁾, dessen Ergebnisse in Fig. 2 veranschaulicht sind³⁾.

Die beim Abbau abgegebenen 0,1516 g Wasser entsprechen bei einer Einwaage von 0,8278 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$ 2,008 Mol H_2O auf 1 Mol SiO_2 . Wie aus dem Diagramm ersichtlich, ist bei der Einwirkung des gasförmigen Chlorwasserstoffs die Isolierung von Kieselsäure gelungen. Die Kurve zeigt deutlich die Existenz eines 2, 1,5 und Monohydrats.

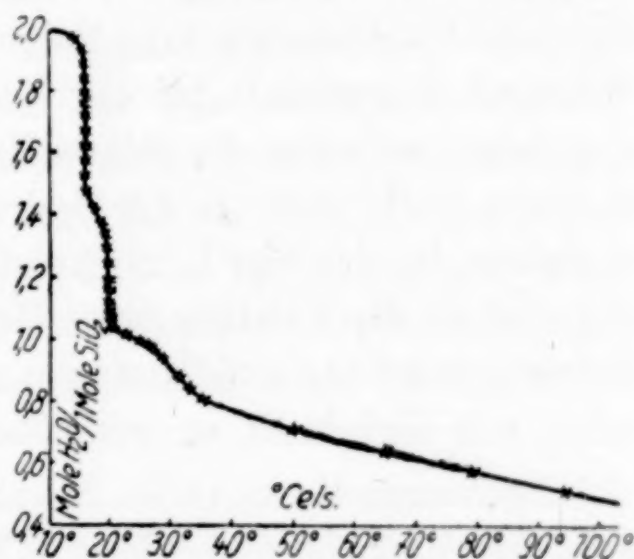
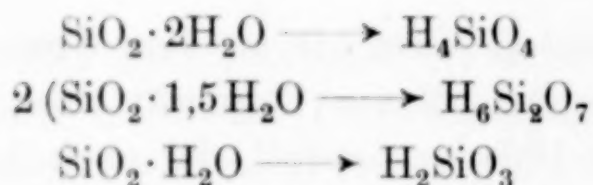


Fig. 2

¹⁾ W. BILTZ u. W. HANSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **127** (1923), 1.

²⁾ Das bei der Umsetzung entstehende Kochsalz stört den Abbau in keiner Weise, so daß man auf seine Entfernung verzichten konnte.

³⁾ Aus Raumersparnis haben wir auf Wiedergabe der Tabelle verzichtet. Die ausführlicheren Ergebnisse finden sich bei P. RATH, Diss. Stuttgart 1931.



die der Ortho-, Pyro- und Metakieselsäure entsprechen.

Während die Ortho- und Pyrokieselsäure sich durch isothermen Zerfall gut definieren und nur geringe Stabilitätsunterschiede aufweisen — wobei eine geringe Löslichkeit des 1,5 im 2-Hydrat sich durch den allmählichen Kurvenübergang bei der Konzentration $\text{SiO}_2\text{--}1,5\text{H}_2\text{O}$ kundtut — ist das Monohydrat nicht durch ein so scharfes Existenzgebiet ausgezeichnet, wie die dauernde Temperatursteigerung zur Einstellung des Vergleich-Gleichgewichtsdrucks zum Ausdruck bringt. Immerhin ist seine Existenz durch die in der Kurve bei einer Bodenkörperzusammensetzung von $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auftretende Abflachung und die darauffolgende stärkere Neigung bei ungefähr 30° C sichergestellt. Während THIESSEN¹⁾ bei der Verseifung von Kieselsäureäthylestern ebenfalls inzwischen die obigen Hydrate finden konnte, gelang es ihm, in einem Falle auch ein 2,5-Hydrat zumindest andeutungsweise nachzuweisen, für das hier keine Anhaltspunkte gewonnen werden können, dagegen ist die Existenz eines Halbhydrats, in Übereinstimmung mit BILTZ²⁾, SCHWARZ und THIESSEN zumindestens angedeutet, wenn auch nicht mit Sicherheit zu schließen.

Das nach dem Abbau resultierende Gemisch von Kieselsäureanhydrid und Natriumchlorid 0,7410 g wurde quantitativ analysiert. Das Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den Resultaten des Abbaus. Um sicher zu gehen, daß das Natriumsilicat völlig durch gasförmigen Chlorwasserstoff umgesetzt war, wurde das abgebaute Produkt 12 Stunden lang auf dem Wasserbade hydrolysiert. Dabei ging sämtliches Natriumchlorid in Lösung. Die sich absetzende Kieselsäure wurde filtriert und das Filtrat mit n/10-HCl mit Methylrot als Indikator titriert. Schon bei Zusatz des Indikators trat Rotgelfärbung ein, die mit einem kleinen Tropfen n/10-Salzsäure nach Tiefrot umschlug, ein Zeichen dafür, daß keine freie Lauge vorhanden, und die Zersetzung des Natriumsilicats durch Chlorwasserstoff quantitativ erfolgt war.

¹⁾ P. A. THIESSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **182** (1929), 347; siehe auch H. BRINTZINGER u. TROEMER, Z. anorg. u. allg. Chem. **181** (1929), 240.

²⁾ W. BILTZ u. H. RAHLFS, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 276; R. SCHWARZ u. RICHTER, Ber. **60** (1927), 1111; W. BILTZ, Z. Elektrochem. **33** (1927), 491; P. A. THIESSEN u. O. KOERNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **189** (1930), 168.

0,1159 g des abgebauten Produkts ($2\text{NaCl} + \text{SiO}_2$) ergeben analytisch 0,0392 g SiO_2 , während man in 0,2398 g ($2\text{NaCl} + \text{SiO}_2$) 0,1522 g NaCl fand. Auf die Gesamtausgangsmenge umgerechnet, wurden analytisch bestimmt.

Einwaage	SiO		NaCl	
	gef.	ber.	gef.	ber.
0,7410 g	0,2506 g	0,2515 g	0,4882 g	0,4895 g

Die Resultate stehen also in bester Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten.

Zersetzung von Natriumsilikat mit ätherischem Hydrochlorid

Kurz beschrieben sei noch ein orientierender isobarer Abbau eines mit ätherischer Salzsäure umgesetzten Natriumsilikats. Bei der im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuchsreihe war nämlich noch Salzsäure beim Abbau in der Gasphase aufgetreten. Diesen Chlorwasserstoff glaubten wir teilweise für den verzögerten Zerfall des Siliciumdioxidmonohydrats verantwortlich machen zu müssen. Indessen war auch bei Verwendung von ätherischem Hydrochlorid nur ein teilweise isothermer Zerfall bei 23° zu realisieren und eine starke Temperatursteigerung bei einer Bodenkörperzusammensetzung von $\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ notwendig, die das Auftreten eines Halbhydrats auch beim Abbau sicherstellt.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß das Kieselsäureanhydrid 4-Hydrate bildet, und daß das 2-Hydrat unter 10 mm Hg-Druck bei 16°C in das 1,5-Hydrat zerfällt, welches seinerseits bei 20°C in das Monohydrat übergeht, dessen Existenzgrenze bei 30°C überschritten wird, wobei ein Halbhydrat resultiert, welches bei etwa 90° weiter in Kieselsäureanhydrid zerfällt.

Über die thermochemischen Daten der Kieselsäure werden wir in der nächsten Abhandlung noch näher berichten.

Stuttgart, im Oktober 1931. *Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1931.

Beiträge zur Kenntnis von Hydrogelen

XII. Mitteilung

Das System Zinndioxyd/Wasser

Von A. SIMON und P. RATH

Mit einer Figur im Text

Problemstellung und Apparatur waren die gleichen wie in der vorstehenden Abhandlung. Jedoch sollte hier noch geprüft werden, ob die Säurezersetzungsmethode für die Herstellung stöchiometrischer Hydrate allgemeiner anwendbar war.

Die Zersetzung des hydratischen Natriumstannates durch 98%ige Salpetersäure

Bei der Zersetzung des Natriumstannates kam die Verwendung der Salzsäure wegen der Reaktionsfähigkeit des hydratischen Zinndioxyds und dessen Umsetzung zu Zinntetrachlorid nicht in Frage. Man zog in diesem Falle eine 98%ige Salpetersäure (der Firma Merck-Darmstadt) zur Umsetzung heran.

Nachdem 1,016 g des $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in das in der vorigen Abhandlung beschriebene Reaktionsgefäß *A* eingewogen waren, wurde bei -79°C durch das Spülrohr tropfenweise so viel der eisgekühlten Säure hineingegeben, bis sie etwa 2 cm hoch über der Substanz stand. Durch vorsichtiges Steigern der Temperatur — täglich um 5°C — sollte die Reaktionsgeschwindigkeit klein und die Reaktionswärme ebenfalls gering gehalten werden, damit etwaige labile Hydrate nicht zerstört würden. Bei -15°C ließ man die Salpetersäure 8 Tage lang einwirken und saugte sie dann mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe ab. Dabei ließ es sich trotz Verwendung einer sehr engporigen Fritte nicht vermeiden, daß ein Teil des umgesetzten Materials mit durchlief. Zur Entfernung der anhaftenden Salpetersäure wurde unter Sicherung der Substanz gegen die Wassertension der Luft zunächst mit gekühltem Tetrachlorkohlenstoff und anschließend mit gekühltem, absolutem Alkohol und absolutem Äther gewaschen.

Nach dem Abschmelzen des Absaug- und des Spülrohres wurde das Zersetzungsprodukt bei -15°C dem isobaren Abbau unter-

worfen. Um dessen Ergebnisse zu einem Diagramm auswerten zu können, mußte wegen des bei der Entfernung der Säure eingetretenen Verlustes an zersetztem Material das Gewicht des Abbauproduktes und dessen SnO_2 -Gehaltes bestimmt werden. Ersteres wurde durch Auswägen des mit Substanz gefüllten und des gereinigten Reaktionsgefäßes zu 0,4716 g festgestellt. Die analytische Untersuchung beschränkte sich nicht darauf, nur den Gesamt- SnO_2 -Gehalt, sondern auch etwa noch vorhandenes Natriumstannat zu bestimmen. Deshalb wurden 0,4392 g des Abbauproduktes in der Wärme mit Wasser digeriert und vom ungelösten durch Filtration getrennt. Das Filtrat zeigte auf Zusatz von Methylrot keinen Farbumschlag, aber schon ein halber Tropfen einer $n/10$ -HCl bewirkte eine intensive Rotfärbung, ein Beweis dafür, daß kein unzersetztes Natriumstannat mehr vorhanden war. Im Rückstand wurde dann das Zinndioxyd zu 0,3028 g bestimmt, entsprechend 0,32515 g SnO_2 im Gesamtrückstand von 0,4716 g. Die aus dem Abbau bestimmte Wassermenge von 0,1154 g ergibt eine Gesamtzusammensetzung des Ausgangskörpers von $\text{SnO}_2 \cdot 2,96 \text{H}_2\text{O}$. Die einzelnen Wertepaare des Abbaues sind nun in Fig. 1 zu einem Diagramm zusammengestellt.¹⁾

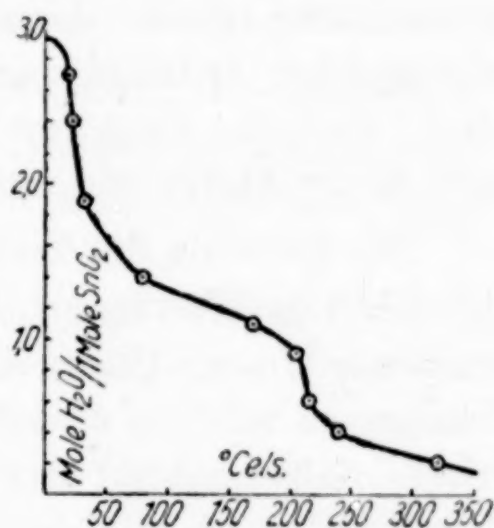


Fig. 1

Schon der sehr nahe bei 3 Mol liegende Wassergehalt des Zersetzungsproduktes des Natriumstannats deutet auf die Existenz eines 3-Hydrats hin, wenn auch die Abbaukurve hier keine einheitliche Aussage gestattet. Immerhin spricht die Tatsache, daß man zur Einstellung der ersten 10 mm Druck eine Temperatursteigerung von 15°C auf etwa 25°C braucht, dafür, daß hier das Wasser chemisch bindende Kräfte vorliegen, da bei osmotisch-kolloiden Systemen im allgemeinen die ersten Wasserverluste schon bei niedrigerer Temperatur erfolgen. Auch der anfangs beinahe isotherme Zerfall des Produktes legt die Annahme der Existenz eines 3-Hydrats nahe, dessen Stabilitätsgrenzen bei etwa 25°C überschritten werden. Der weitere Verlauf der Kurve ist im Sinne einer beschränkten Löslichkeit des 3-Hydrats im Monohydrat zu deuten.

Die starke Diskontinuität in der Kurve bei einer Bodenkörper-

¹⁾ Aus Raumersparnis verzichten wir auf Wiedergabe der Tabelle. Sie findet sich bei P. RATH, Diss., Stuttgart 1931.

konzentration von $\text{SnO}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ läßt keinen Zweifel darüber, daß man es hier mit einem Monohydrat zu tun hat, dessen hohe Stabilität bis zu 200°C überrascht. Die zuletzt wieder auftretende Abflachung der Kurve ist auf Oberflächenkräfte, Restaffinitäten usw. zurückzuführen und hat viele Analogien bei Untersuchungen ähnlicher Stoffe. Das Diagramm gibt keine Anhaltspunkte für die Existenz eines 2-Hydrats — der Orthozinnsäure.

Dieses kann jedoch nicht weiter wundernehmen insofern, als in der Literatur dem Kalium wie auch dem Natrium-Orthostannat die Formeln $\text{R}_2\text{SnO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{R}_2(\text{SnOH})_6$ ¹⁾ zugeteilt werden und auch ZOCHER²⁾ nur Stannate der hydratischen H_2SnO_3 herstellen konnte. Man wird deshalb auch das hier wahrscheinlich gemachte 3-Hydrat als $\text{H}_2\text{SnO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auffassen müssen, wofür auch der Verlauf der Abbaukurve spricht, der aufzeigt, daß das 3. und das 2. Mol Wasser mit gleicher Affinität und mit geringerer als das letzte Mol fixiert sind. Daß die Salze im allgemeinen höhere Hydrate bilden, steht mit dieser Auffassung nicht in Widerspruch.

Die Existenz des Zinndioxydes 3-Hydrats wird weiterhin durch die folgende Überlegung sehr gestützt. Wäre das über 1 Mol vorhandene Wasser (bezogen auf 1SnO_2) kolloid oder osmotisch gebunden, so wäre zu erwarten, daß ein so lyophiler Stoff wie konzentrierte Salpetersäure dieses Wasser weitgehend an sich reißen und dem Zinndioxyd entziehen würde. Daß dieses nicht geschieht, zeigt an, daß das Wasser in diesem Falle auch beim 3-Hydrat dem Zugriff der Salpetersäure durch chemische Fixierung entzogen oder doch unzugänglich ist.

Zusammenfassend läßt sich also feststellen, daß nach unseren Versuchen das Zinndioxyd 2-Hydrate bildet, denen wahrscheinlich die Formeln $\text{H}_2\text{SnO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und H_2SnO_3 zukommen, wobei die letztere Säure vielen Salzen zugrunde liegt.³⁾ Inzwischen von THIESSEN⁴⁾ publizierte Ergebnisse zeigen, daß das Zinndioxyd auch höhere, aber instabile Hydrate bildet, die sich bei der hier ver-

¹⁾ FRÉMY, Ann. chim. phys. 3. Reihe, 12 (1844), 484; A. DITTE, ebenda 5. Reihe, 27 (1882), 167; BELLUCCI u. PARRAVANO, Atti Dei Linc. 5. Reihe, 15 (1904), 278; K. JÜLKOWSKY, Chem. Ind. 22 (1900), 280.

²⁾ H. ZOCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. 112 (1920), 1; MUSPRATT, Enzyklopädie 10 (1922), 1206.

³⁾ Siehe MUSPRATT, Enzyklopädie 10 (1922), 1208.

⁴⁾ P. A. THIESSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 195 (1931), 83ff.; siehe dort auch die übrige Literatur.

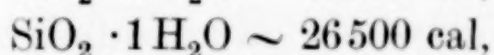
wandten Methode natürlich nicht herstellen ließen, da bei Gegenwart von konzentrierter Salpetersäure labile Hydrate zersetzt werden müssen.

Die Bildungswärmen der untersuchten Systeme

Die Berechnung der Bildungswärmen geschah nach der NERNST'schen Näherungsformel

$$Q = 4,57 \cdot T (1,75 \log T - \log P + 6,84) .$$

Im speziellen wurden die Werte für Q_1 aus dem experimentell gewonnenen Druckkonzentrationsdiagrammen für die einzelnen pt -Werte für je 1 Mol berechnet.



Die Bildungswärmen zeigen, daß die Stabilität der Zinnsäure eine größere ist als die der entsprechenden Kieselsäure, da die vergleichbaren Werte der Monohydrate beim Silicium 26600 und beim Zinn 30000 cal betragen.

Wesentlich ist aber noch ein Vergleich mit den übrigen Dioxyhydraten der 4. Gruppe und vor allem mit den osmotischen Systemen. Aus den Q -Größen eines osmotischen Systems $\text{SiO}_2\text{-}2\text{H}_2\text{O}$ von etwa 13000—14000 cal ergeben sich nur geringe Differenzen in der Stabilität gegenüber dem System $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit chemisch fixiertem Wasser¹⁾, was wohl mit dem sehr lyophilen Charakter der Kieselsäure zusammenhängt. Beim Vergleich eines osmotischen Systems $\text{SiO}_2\text{-}1\text{H}_2\text{O}$ mit einem Monohydrat des Siliciumdioxyds liegen die Verhältnisse schon insofern anders, als — wie zu erwarten — die Stabilität der chemischen Verbindung schon stark überwiegt, wie die Zahlen etwa 21000 zu etwa 26600 cal beweisen. Die freie Energie des kolloiden Systems ist eben doch sehr viel größer, wie ja auch die Verwendung als Absorbens und Katalysator ohne weiteres bestätigt. Die thermochemischen Werte geben, wie man sieht, einen gewissen quantitativen Einblick in die Größe der Festigkeit der Bindung des Wassers und sind besonders bei alternden Systemen berufen, feinere Unterschiede aufzudecken, da die Alterung der Körper mit einer Minderung an freier Energie verbunden ist. Je mehr sich die Systeme

¹⁾ Der hier berechnete Wert (1,4 kg/cal) stimmt mit dem von P. A. THIESSEN [Z. anorg. u. allg. Chem. 197 (1931), 307] ebenfalls aus Dampfdruckkurven berechneten (1,2 kg/cal) befriedigend überein. Die Verdampfungswärme des Wassers haben wir nicht berücksichtigt.

dem Endzustande, dem potentiellen Energieminimum, nähern, um so größer ist die Arbeit, die man aufwenden muß, um sie wieder in die Anfangszustände zu bringen. Es werden also umgekehrt die Endzustände der Präparate durch die größten Bildungswärmen ausgezeichnet sein. Für die Orthokieselsäure, die sich von einem labilen, osmotischen System bezüglich der freien Energie nur unwesentlich unterscheidet, heißt dies, daß sie im Laufe der Zeit zerfallen wird, wobei vielleicht zuerst Pyro- und dann Metasäure resultiert, die im Endzustand freies Wasser neben Kieselsäureanhydrid liefern wird. Dafür sprechen sehr die Naturvorkommen. Bei der Kieselsäure scheint das Anhydrid den Endzustand darzustellen.

Das lyophobe Bleidioxid hat im osmotischen System $\text{PbO}_2\text{-H}_2\text{O}$ gegenüber dem System $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ geringere Q -Werte etwa 19000 cal, während das lyophilere $\text{ZrO}_2\text{-H}_2\text{O}$ wieder 22000 cal für die gleiche Konzentration zeigt, obgleich insgesamt auch bei diesen Systemen die anhydrischen Formen als Endgebilde angestrebt zu werden scheinen. Nicht viel anders liegen die Verhältnisse beim Zinn, wo die geringe Bildungswärme von etwa 13500 cal für das 3-Hydrat und von 30000 cal für das Monohydrat nahelegen, die anhydrischen Formen als die in geologischen Zeiten stabil resultierenden anzusprechen.

Wenn es auch bei den Vertretern der 4. Gruppe des periodischen Systems durch Kunstgriffe gelingt, ihre geringe Affinität gegen Wasser zu mobilisieren und verschiedene freie Säuren zu synthetisieren, so werden doch diese Hydrate im geologischen Sinne nur kurzlebig sein und, wie auch beim Thorium, die anhydrische Form zu erreichen suchen, so daß man wohl sagen kann, daß die Neigung der Hydratbildung in der 4. Gruppe (eingerechnet sei das Mangandioxid¹⁾) äußerst gering ist und nur zu verhältnismäßig labilen Hydraten führen wird, wie die im allgemeinen niederen Q -Werte demonstrieren. In Übereinstimmung damit sind die oxydischen Vorkommen dieser Dioxyde meist wasserfrei oder weisen nur einen durch Kapillar- und Oberflächenkräfte bedingten, meist geringen, nicht stöchiometrischen Wassergehalt auf.

¹⁾ W. BILTZ, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, math.-phys. Klasse, Nr. 4 (1930), 189; A. SIMON u. Fr. FÉHER, Koll.-Ztschr. 54 (1931), 49; A. GUTBIER, E. HÜTTIG u. H. DÖBLING, Ber. 59 (1926), 1232; 60 (1927), 1029.

Stuttgart, im Oktober 1931, Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1931.

Kennzeichnung der verschiedenen Arten von Eisen-3-oxyden und Eisen-3-oxydhydraten durch ihre unterschiedlichen Eigenschaften. III. Eisen-3-oxydhydrate aus Eisenpentacarbonyl durch Zersetzung

VON WERNER H. ALBRECHT UND EDGAR WEDEKIND

In der zweiten Mitteilung¹⁾ wurde kurz auf ein Eisen-3-oxydhydrat hingewiesen, das durch Zersetzung einer alkoholischen Lösung von Eisenpentacarbonyl mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd gewonnen wurde. Diese Versuche wurden inzwischen fortgesetzt, da die Anwesenheit von anionischen Verunreinigungen bei dieser Arbeitsweise ebenso vermieden wird, wie bei der Zersetzung von Eisen-3-äthylat durch Wasser nach P. A. THIESSEN²⁾ und damit wird die Bildung von Oxyverbindungen vom Typus FeOCl bzw. von Micellionen³⁾, die Säurereste enthalten, ausgeschlossen.

Es wurde gefunden, daß schon durch Schütteln von Eisenpentacarbonyl mit wäßrigen Hydroperoxyd die Zersetzung zum Eisen-3-oxydhydrat zu bewirken ist. Doch hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, das Carbonyl vor der Zersetzung in einem indifferenten Lösungsmittel zu lösen. Eine große Reihe von Lösungsmitteln wurden versucht. Da jedoch die meisten während der Reaktion mehr oder weniger angegriffen werden, haben wir uns schließlich auf Äther als Lösungsmittel beschränkt. Es zeigte sich dabei, daß man das Reaktionsprodukt durch Ausschütteln mit Wasser von unzersetztem Carbonyl trennen kann. Man hat dann im wäßrigen Anteil das Oxydhydrat, teils kolloidal gelöst, teils als Suspension, neben Spuren von Carbonyl. Es ist wesentlich, daß diese Spuren von Carbonyl durch mehrfaches Ausschütteln mit Äther entfernt werden, da sonst bei der Filtrierung und Trocknung des Oxydhydrats das Carbonyl weiter reagiert und das Endprodukt eisen-2-haltig wird. Entfernt man aber das Carbonyl vollständig, so enthält das Präparat nur dreiwertiges Eisen. Die so erhaltenen wäßrigen Suspensionen sind hellgelb gefärbt und enthalten das Hydrat in so feiner Verteilung, daß sie ultrafiltriert

¹⁾ E. WEDEKIND u. W. ALBRECHT, Ber. **60** (1927), 2239.

²⁾ P. A. THIESSEN u. R. KÖPPEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 18.

³⁾ R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie [I] **1925**, 192, und A. KRAUSE u. W. BUCKOWSKI, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 149.

werden müssen. Im Ultrafiltrat läßt sich kein Eisen mehr nachweisen. Beim Stehen der wäßrigen Suspensionen setzt sich der größte Teil des Hydrats nach längerer Zeit ab. Die überstehende Lösung ist gelb gefärbt, enthält kolloidal gelöstes Eisen-3-oxydhydrat und hat dieselben Eigenschaften wie das von FREUNDLICH¹⁾ beschriebene kolloidale Eisen-3-oxydhydrat, das im Prinzip nach derselben Methode, nur unter Vermeidung von Überschüssen von Hydroperoxyd oder Carbonyl hergestellt wurde. Auch die Konzentration des Sols an Eisen ist dieselbe. Die durch Ultrafiltration gewonnenen Niederschläge wurden nach der schon früher angewandten Methode von WILLSTÄTTER²⁾ getrocknet. Ihr Wassergehalt beträgt im allgemeinen 2—3 Mol pro Mol Fe_2O_3 . Sie sind gelb gefärbt. Ihre Suszeptibilität schwankt zwischen $\chi = 50 \cdot 10^{-6}$ und $\chi = 60 \cdot 10^{-6}$. Bei der Röntgenaufnahme erhält man die Interferenzen des α -Hydrats. In einigen Fällen waren die Präparate jedoch amorph. Diese Hydrate sind ihren allgemeinen Eigenschaften nach also vom Grundtypus des α -Hydrats. Der gegenüber dem Monohydrat erhöhte Wassergehalt dürfte wohl dadurch zustandekommen, daß durch die geringe Teilchengröße überschüssiges Wasser adsorptiv gebunden wird. Es gelingt aber nicht durch Aufbewahren der Präparate im Exsikkator über P_2O_5 im Hochvakuum (etwa 0,5 mm) das überschüssige Wasser zu entfernen.

Die nach oben beschriebener Methode hergestellten Präparate wurden nun der bereits in der zweiten Mitteilung (l. c.) beschriebenen Alterung unterworfen, dabei zeigte sich, daß schon nach kurzer Erhitzungsdauer der unter Wasser im Bombenrohr eingeschlossenen Präparate im siedenden Wasserbad eine Änderung der Eigenschaften eintritt. Die Farbe schlägt um nach Rot, die Suszeptibilität steigt, der Wassergehalt fällt. Interessant ist nun, daß man derartige Erscheinungen schon erreichen kann, wenn man frisch dargestellte Präparate, solange sie noch als wäßrige Suspensionen vorliegen, also vor der Trocknung, einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Der kolloide Anteil wird ausgeflockt und auch die suspendierten Teilchen setzen sich vollständig ab. Die überstehende Lösung ist farblos und enthält kein Eisen. Der Niederschlag ist leuchtend rot. Er läßt sich leicht auf einem Jenaer Glasfilter filtrieren. Nach der Trocknung mit Aceton und Äther nach WILLSTÄTTER (l. c.) (vgl. auch die folgende vierte Mitteilung) ergibt die Analyse weniger als 0,5 Mol H_2O pro Mol Fe_2O_3 . Die Röntgenaufnahmen zeigen das Gitter des α -Oxyds,

¹⁾ H. FREUNDLICH u. S. WOSNESSENSKI, Koll.-Ztschr. **33** (1923), 222.

²⁾ R. WILLSTÄTTER u. H. KRAUT, Ber. **57** (1924), 1082.

in dem die Hauptlinien gegenüber denen des bekannten Gitters des α -Oxyds teilweise verschoben sind.

Der Magnetismus dieser Präparate ist höher als der des „reinen“ α -Oxyds. Die Suszeptibilität beträgt $\chi = \text{etwa } 110 \cdot 10^{-6}$; sie ist abhängig von der Feldstärke (im Gegensatz zu der Suszeptibilität des α -Oxyds). Weder in dem gelben Hydrat noch in dem roten Umwandlungsprodukt ließ sich zweiwertiges Eisen nachweisen, so daß es nicht wahrscheinlich ist, daß die erhöhte Suszeptibilität dadurch zustandekommt, daß intermediäre Verbindungen vom Typus des Magnetits, Fe_3O_4 gebildet werden.

Die Suszeptibilität des „reinen“ α -Hydrats beträgt $\chi = 42 \cdot 10^{-6}$, während die Werte für die hier beschriebenen Hydrate immer höher liegen. Diese Tatsache, sowie die Umwandlungsmöglichkeit des Hydrats in ein Oxydhydrat mit hohem Magnetismus, geringem Wassergehalt und „gestörtem“ α -Oxydgitter läßt vermuten, daß wir in ihrem Gemische mehrere Komponenten haben, von denen die eine bedeutend höheren Magnetismus haben muß, als das „reine“ α -Hydrat. Dieses Hydrat mit hohem Magnetismus würde dann zu den in der zweiten Mitteilung (l. c.) beschriebenen roten Oxydhydraten gehören (vgl. auch die nächste Mitteilung).

Versuchsteil

Lösungen von Eisenpentacarbonyl in Äther (1:100) wurden portionsweise mit 30%igem Hydroperoxyd (Perhydrol Merck) versetzt. Es entsteht eine milchige Trübung. Im Verlauf mehrerer Tage scheidet sich ein gelber Niederschlag aus. Die ätherische Suspension wird mit Wasser ausgeschüttelt. Der Niederschlag geht in die wäßrige Schicht, während unzersetztes Carbonyl im Äther verbleibt. Die wäßrige Suspension wird nun noch dreimal mit Äther ausgeschüttelt, um mitgerissene Spuren von Carbonyl zu entfernen; sie wird mit dem ZSIGMONDY-KATZ'schen Ultrafiltrationsapparat auf „Cella“-Membranfilter filtriert und mit Aceton und Äther in bekannter Weise getrocknet.

Nr.	Mol H_2O	$\chi \cdot 10^6$	Farbe	Bemerkungen
1	3,5	53	gelb	R. D. = α -Hydrat
1 a	2,49	57	„	nach 5 Monaten über P_2O_5 im Hochvakuum
2	1,7	50	„	R. D. = amorph
2 a	1,15	147	hellrot	4 Stunden gealtert. R. D. = „gestörtes“ α -Oxydgitter
3	2,39	50	gelb	R. D. = α -Hydrat
4	2,13	53	„	
4 a	2,02	62	„	nach 5 Monaten über P_2O_5 im Hochvakuum

In einer neuen Versuchsreihe wurde die Zersetzung schon nach 3 Stunden abgebrochen. Nachdem das überschüssige Carbonyl entfernt worden war, wurden die wäßrigen Suspensionen auf dem Wasserbade erhitzt. Nach längerem Erwärmen (etwa 2 Stunden) war die Farbe allmählich von Hellgelb nach leuchtend Rot umgeschlagen; die Niederschläge hatten sich abgesetzt. Das Präparat ließ sich leicht filtrieren und mit Aceton und Äther trocknen.

Nr.	Mol H ₂ O	$\chi \cdot 10^6$ ¹⁾	Farbe	Bemerkung
1	0,42	112 103	hellrot	R.D. = gestörtes α -Oxydgitter
2	0,32	113 104	„	R.D. = gestörtes α -Oxydgitter
3	0,47	118 108	„	R.D. = gestörtes α -Oxydgitter
4	1,26	63	gelbrot	Das Präparat hatte vor dem Erwärmen auf dem Wasserbad schon 8 Tage als wäßrige Suspension bei Zimmertemperatur gestanden. R.D. = Nr. 1
5	1,47	66	„	wie Nr. 4

Die wäßrigen Suspensionen einiger Präparate wurden in hohen Standzylindern aufbewahrt, wobei der suspendierte Anteil sich im Laufe der Zeit absetzte. Die überstehende Lösung war schließlich vollkommen klar und dunkelrot gefärbt. In der obersten Schicht wurde von Zeit zu Zeit das Eisen titrimetrisch bestimmt. Es konnte eine Abnahme von ursprünglich 1,98 g Fe₂O₃ im Liter auf etwa 0,9 g festgestellt werden. Die resultierende, kolloidale Lösung enthielt also ziemlich genau ebensoviel Eisen, wie die von FREUNDLICH (l. c.), der etwa 0,7 g Fe₂O₃ im Liter fand.

Herrn Privatdozenten Dr. P. A. THIESSEN danken wir auch an dieser Stelle für die freundliche Hilfe bei der Anfertigung der Röntgenaufnahmen, die im Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen gemacht wurden.

¹⁾ Zwei Werte untereinander für ein Präparat bedeuten Messungen bei verschiedenen Feldstärken.

Hannover-Münden, *Chemisches Institut der Forstlichen Hochschule.*

Der Redaktion eingegangen am 30. Oktober 1931.